STRUCTURE DU γ-GURJUNÈNE ET DU GAÏOXYDE
ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES

PAR

CHARLES EHRET

STRASBOURG 1968

N° d'ordre 452

THÉSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR -ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES EHRET
INGÉNIEUR E.N.S.C.S.
ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

STRUCTURE DU γ-GURJUNÈNE ET DU GAïOXYDE ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 avril 1968 devant la Commission d'Examen:

M. G. OURISSON	Président
M. P. JOLY	Membre du Jury
M. J. STREITH	Membre du Jury
M. P. TEISSEIRE	Membre du Jury

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer — Nouvelle Cité 17 — 67 Lingolsheim

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550013_0005

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT
Professeurs Honoraires :P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN,G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, H.GAULT Mle S.GILLET, A. HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie Végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie
G.OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF.....	T.	Physique générale
J.FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG.....	T.	Physique
J.P.LONGHAMP.....	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A.ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH.....	T.	Microbiologie
A.SIGOT.....	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE.....	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN.....	T.T.P.	Physique
P.MIALHE.....	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL.....	T.	Chimie biologique
J.PARROD.....	T.T.P.	Chimie

R.WEY..... T.T.P.Chimie
Mme D.MAGNAC..... T.T.P.Physique
M.DAUNE..... P.S.C.Physique
J.P.ADLOFF..... T.T.P.Chimie nucléaire
D.BERNARD..... T.T.P.Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN..... T.T.P.Mathématiques
E.DANIEL..... T. Physique expérimentale
P.CHEVALLIER..... T. Physique
J.GREMILLARD..... T.T.P.Mécanique des Fluides
P.CARTIER..... T. Mathématiques M.P.C.
G.REEB..... T. Topologie
F.NORGUET..... T. Analyse supérieure
R.CHAUVIN..... T. Psychophysiologie
J.WUCHER..... P.S.C.Physique
Mme M.BRINI..... P.S.C.Chimie
G.PERNY..... P.S.C.Physique
R.BARO..... P.S.C.Physique
H.DURANTON..... P.S.C.Botanique
R.WEISS..... T.T.P.Chimie
P.FEDERLIN..... T.T.P.Chimie
J.LERAY..... P.S.C.Physique
J.P.SCHWING..... P.S.C.Chimie
M.SIESKIND..... P.S.C.Physique
G.MONSONEGO..... P.S.C.Physique mathématique
P.GABRIEL..... T.T.P.Mathématiques
C.WIPPLER..... T. Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER..... T.T.P.Mathématiques
G.WEILL..... P.S.C.Physique
J.M.BLOCH..... T. Chimie
E.FOLLENIUS..... P.S.C.Zoologie
A.CLAUSS..... P.S.C.Chimie
J.LUCAS..... P.S.C.Géologie
G.GLAESER..... T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD..... P.S.C.Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R.DE GROOT..... Physique
K.VESELY..... Physicochimie macromoléculaire
R.MARCHESSAULT.....Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER..... Mathématiques
R.MORIARTY..... Chimie organique
J. AUSLANDER..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN..... Physique
Mme WINTER Ch..... Physique
J.P.EBERHART..... Minéralogie
Mme D.CAGNIANT..... Chimie
X. FERNIQUE..... Mathématiques
J.STREITH..... Chimie
J.H.WEIL..... Chimie biologique
F.GAUTIER..... Physique propédeutique
G.SUTTER..... Physique électronique
D.FOATA..... Mathématiques
J.L.VERDIER..... Mathématiques
J.M. LEHN..... Chimie
Cl.ROBERT..... Physique
M. LACROUTE..... Biologie végétale

M. GOUNOT..... Botanique
J.PRADINES..... Mathématiques
A.GIRARDIE..... Biologie animale
F.BECKER..... Physique mathématique
J.DEHAND..... Chimie minérale
Cl.GODBILLON..... Mathématiques
M.KAROUBI..... Mathématiques
A.MIGNOT..... Mathématiques appliquées

Maître de conférence Associé :

V.AVANISSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents,
à Rosette,
à tous mes amis.

Monsieur le Professeur Ourisson,

Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la formation que vous m'avez donnée et l'enthousiasme que vous avez su éveiller en moi au cours de l'accomplissement de ce travail.

Je suis heureux d'avoir pu bénéficier du climat scientifique et humain exceptionnel régnant dans votre laboratoire.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail, tant sur les plans expérimental et théorique que par la fourniture de produits naturels de départ.

Dans le cadre d'une étude chimio-taxonomique dans la famille des Diptérocarpacées, nous avons analysé systématiquement les sécrétions résineuses des genres Anisoptera Korth. et Dryobalanops Gaertn.F. et contribué à l'étude du genre Dipterocarpus Gaertn.F.

De la fraction sesquiterpénique de Dipterocarpus dyeri Pierre nous avons isolé le γ-gurjunène, un sesquiterpène nouveau, dont l'étude structurale nous a conduit à réaliser sa corrélation avec l'α-gurjunène et le gaïol, sesquiterpène présent dans l'essence de bois de gaïac.

Une étude chimique nous a permis de déterminer la structure du gaïoxyde également présent dans l'essence de bois de gaïac et obtenu à partir du gaïol par isomérisation en milieu acide.

Notre travail comprend deux parties :

- la première, consacrée à l'étude structurale du γ-gurjunène et du gaïoxyde, est précédée d'une revue sur les produits gaïaniques connus à ce jour à l'exclusion des gaïanolides.

- la deuxième partie, présentée sous forme de publications, fait le point sur l'état actuel de notre étude chimio-taxonomique dans la famille des Diptérocarpacées.

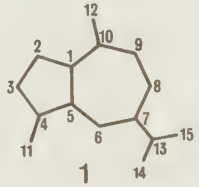
P R E M I E R E P A R T I E

I N T R O D U C T I O N

LES SESQUITERPENOIDES GAÏANIQUES

LES SESQUITERPENOÏDES GAÏANIQUES

De nombreuses essences et huiles végétales contiennent des sesquiterpènes du type gaïanique, c'est-à-dire possédant le squelette carboné 1, dont l'étude structurale a fait l'objet de nombreux travaux.



1

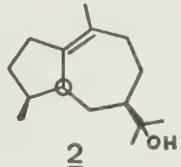
Il nous a semblé opportun de consacrer une mise au point aux sesquiterpènes gaïaniques naturels connus à ce jour, à l'exclusion des gaïanolides (1).

Nous parlerons d'abord des alcools naturels dont certains (gaïol, bulnésol) semblent être des précurseurs biogénétiques de nombreux autres sesquiterpènes gaïaniques. Les oxydes, produits de cyclisation des alcools, feront l'objet de la deuxième partie de cette revue. Enfin nous terminerons par les hydrocarbures dont certains dérivent des alcools par déshydratation et isomérisation.

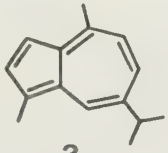
LES ALCOOLS GAÏANIQUES NATURELS

Les alcools gaïaniques (Tableau I), généralement cristallisés, furent les premiers sesquiterpènes gaïaniques naturels isolés à l'état pur d'essences et d'huiles essentielles.

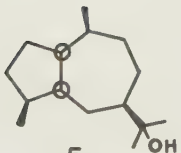
Le bulnésol 2 est un constituant important (45 %) de l'essence de bois de gaïac (Bulnesia sarmienti Lor.)(2,3). On le rencontre également, en plus faible quantité,dans le "Galbanum" (provenant de plusieurs espèces du genre Ferula) (4). La structure 2, déterminée par Sorm et coll. (5), résulte de la déshydrogénation en S-gaïazulène 3, d'une dégradation du cycle heptaatomique et d'une corrélation avec le gaïol 4 au niveau de l'un (5a) des deux dihydrogaïols isomères 5a et 5b. (5,6,7). Le bulnésol, qui en milieu acide s'isomérise en gaïol, pourrait être le précurseur biogénétique immédiat de ce dernier (2,8).



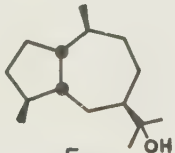
2



3

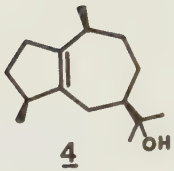


5a

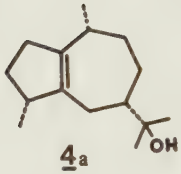


5b

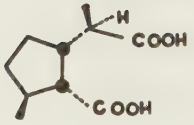
Le gaïol 4, accompagnant le bulnésol 2 dans toutes les essences citées plus haut, est le constituant majeur de l'essence de Callitris glauca R. Br. (9). Il est également présent dans Cordia trichomata W. (10), Drimys lanceolata P.B. (11) et Neocallitropsis araucarioides C. (12). La structure 4, la seule qui en série gaïanique a pu être établie sans l'aide des techniques spectroscopiques, a été démontrée (dégradation, réarrangement) dès 1942 par Plattner et coll. (13). La configuration en C-4 découle d'une corrélation du gaïol avec l'acide népétalinique 6 (6). La dégradation du gaïol en acide S-(+) méthyl-2 glutarique 7 et en S-(-)-γ-valérolactone 8 confirme la configuration en C-4 (14) et détermine celle en C-10 (15). Enfin la dégradation du gaïol en acide S-(-)-α-isopropyl-γ - acétobutyrique 9 démontre la configuration du substituant en C-7 (16). Au cours de l'étude structurale du liguloxyde H. Minato et coll. (28) ont préparé l'énantio-gaïol 4a.



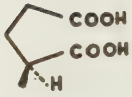
4



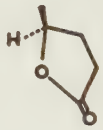
4a



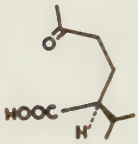
6



7



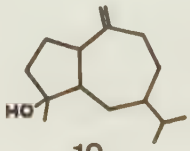
8



9

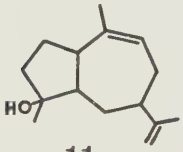
Le gaïol est, comme nous le verrons par la suite, le produit clé des études structurales de nombreux produits gaïaniques (oxydes, hydrocarbures) et, à juste titre, il a prêté son nom à cette famille de substances.

Le nardol 10 a été isolé par Bhattacharyya et coll. des racines de Nardostachys jatamansi D.C. (17). Les propriétés spectrales et une étude chimique ont permis à ces auteurs d'attribuer la structure 10 à cet alcool dont la configuration est encore indéterminée.

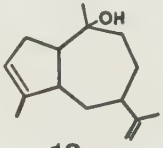


10

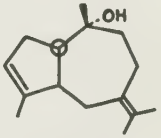
Le parthéniol, isolé dès 1911 (18) de la résine de gayule (Parthenium argentatum G.) et pour lequel Haagen-Smit et Fong ont proposé la structure 11 (19), est en fait un mélange cristallisé des produits 12 et 13 (20). Hendrickson et Rees, ayant échoué à les séparer, ont pu isoler leurs époxydes 14 et 15. L'oxydation chromique de l'époxyde 15 conduit à la cyclopentanone 16. Ces derniers auteurs proposent la configuration indiquée en 13 pour le constituant isopropylidénique du parthéniol. Le stéréoisomère 16a de la cyclopentanone 16 a récemment été synthétisé par A. Blind (21).



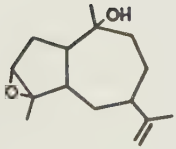
11



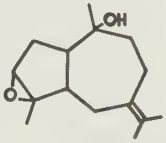
12



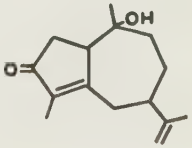
13



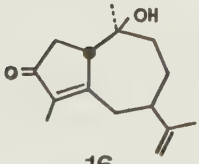
14



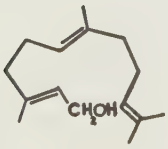
15



16



16a



17

Alors que les trois premiers alcools (bulnésol, gaïol et nardol) sont des isomères du farnésol 17, leur précurseur biogénétique (22), le parthéniol est un déhydrosesquiterpène. Mais cela n'est pas exceptionnel car, dans la série des oxydes gaïaniques notamment, plusieurs autres dérivés oxydés du farnésol ont été isolés à l'état naturel.

Alcool	N°	F	$[\alpha]_D$	RMN (δ, ppm)				Bibli.
				Me en C-4	Me en C-10	Me(s) en C-13	H oléfiniques	
Bulnésol	2	68-69°	+ 4°	0,91(d)	1,67(s)	1,17(2xs)		(2,3;4,5, 6,7,8)
Gaïol	4	89-90°	- 41°	0,97(d)	1,00(d)	1,18(2xs)		(6,9,10, 11,12,13, 14,15,16)
Nardol	10		- 10°	1,11(s)		0,82(d);0,85(d)	4,55(2H,d)	(17)
Parthéniol	12 + 13	127-31°	- 117°				4,98(m) 13 (70%) 4,35) 4,55) 12 (30%)	(18,19,20)

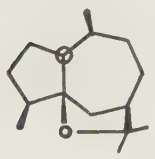
TABLEAU I

Les alcools gaïaniques naturels

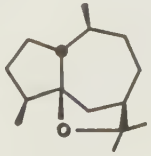
LES OXYDES GAÏANIQUES ET KESSYLIQUES NATURELS

Tous les alcools gaïaniques de configuration connue appartiennent à la série des bicyclo (5:3:0) décanes substitués en 4β, 7β et 10β . Dans le cas des oxydes par contre nous pourrons distinguer deux séries de produits : les dérivés du gaïol, substitués en 4β, 7β, 10β, d'une part, les oxydes kessyliques, substitués en 4α, 7β, 10α , d'autre part.

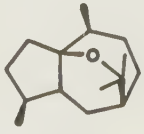
Le gaïoxyde 18a , isolé par Bates et Slagel (2), est un produit mineur (2 %) de l'essence de bois de gaïac, pour lequel les deux structures 18a et 18b ont été proposées avec une préférence pour 18a, sur la base de divers arguments qui ne peuvent néanmoins pas être considérés comme contraignants (2,23). Le traitement du gaïol 4 en milieu acide donne naissance au gaïoxyde, identique au produit naturel, avec de bons rendements (2,24). Le bulnésol 2 a été cyclisé en milieu acide, avec un rendement très faible, en un mélange de gaïoxyde et de bulnésoxyde 33 (23). L'oxydation du gaïol 4 par le tétracétate de plomb, en un oxyde éthylénique 19, nous a permis d'exclure la structure 18b (25, chapitre II de la présente thèse). En effet, par hydrogénation du produit 19, nous avons obtenu un mélange de gaïoxyde et d'épigaïoxyde (18a, 20). L'oxydation chromique de l'alcool 21 a fourni la cyclopentanone 22, un produit hydraté de la (-) rotundone 23. L'époxydation de l'oxyde 19 a donné un seul époxyde 24.



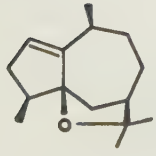
18a



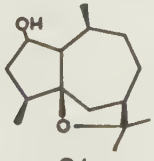
20



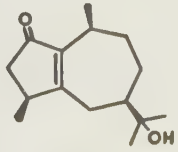
18b



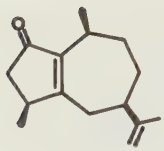
19



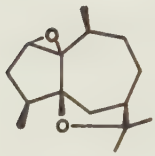
21



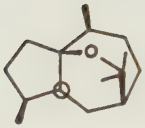
22



23



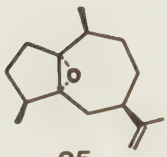
24



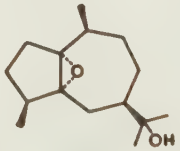
33

La (-) rotundone 23 a été isolée de l'huile de Cyperus rotundus L. par Sukh Dev et coll. qui ont démontré la structure et la configuration indiquées en 23 sur la base des propriétés spectrales et d'une corrélation avec le gaïol (26).

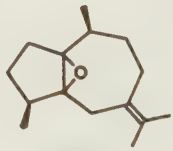
La même huile de Cyperus rotundus L. contient également le (+)-époxygaïène 25 pour lequel Sukh Dev a déterminé la structure (26). Le (+)-époxygaïène 25 avait déjà été synthétisé par Pesnelle par déshydratation de l'époxyde du gaïol 26, ce qui détermine sa configuration. Pesnelle a également décrit le β-époxyde isopropylidénique 27 et a caractérisé par son spectre de RMN l'épi (+)époxygaïène 28 (26,27), qui ont tous deux été obtenus par déshydratation de l'époxy-alcool 29.



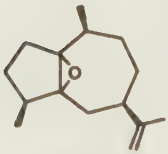
25



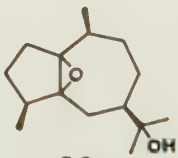
26



27



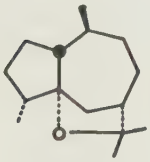
28



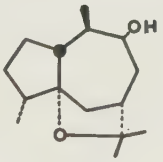
29

Le liguloxyde 30 et le liguloxidol 31 ont été isolés de Ligularia fisheri T. par Minato et coll.. Les structures 30 et 31, établies par une dégradation du cycle hepta-atomique et une corrélation antipodienne directe avec le gaïol 4 (28), ne peuvent pas être considérées comme définitives car l'épi-10 liguloxyde 32, préparé au cours de cette étude structurale, est différent des énantiomères des deux oxydes 18a et 20 (25,28).

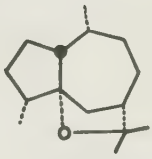
Un oxyde gaïanique inconnu, qui peut être représenté, d'après ses propriétés spectrales et la déshydrogénation en S-gaïazulène, par l'une des trois formules 34, a été isolé par Y. Tanahashi d'une espèce non identifiée du genre Ligularia (29).



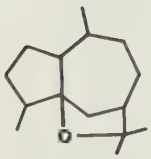
30

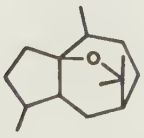


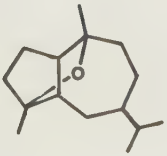
31



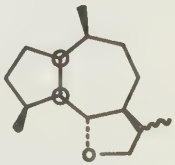
32







34



35

Signalons enfin que, lors d'un essai de synthèse de l'hexahydrodéhydrocostus lactone, Bhattacharyya a préparé le dérivé tétrahydrofuranique 35 (24).

Les constantes physiques ($[\alpha]_D$, RMN) des oxydes cycliques dérivant du gaïol sont rassemblées dans le tableau II.

Oxyde	n°	$[\alpha]_D$	RMN (δ, ppm)				Bibli.
			Me en C-4	Me en C-10	Me(s) en C-13	H-C=C ou H-C-O	
Gaïoxyde	18a	-39°	1,03 ; 0,92 (6H)		1,15(s) 1,30(s)		(2,23,24,25)
Epi-1 gaïoxyde	20	-55°	0,92 (d)	0,92 (d)	1,15(s) 1,34(s)		(25)
Bulnésoxyde	33	-10°			1,12(s) 1,27(s)		(23)
Liguloxyde	30	-53°	0,87(d) 0,93(d)		1,16(s) 1,32(s)		(28)
Oxyde extrait de Ligularia	34	-45°	0,84(d) 0,91(d)		1,15(s) 1,20(s)		(29)
Oxyde tétrahydrofuranique	32	+20°	0,89 ; 0,97 ; 1,04 (3Me secondaires)				(24)
Déhydrogaïoxyde	19	-40°	1,07(d) 1,13(d)		1,17(s) 1,33(s)	5,45(m)	(25)
Epoxyde de 19	24	-39°	0,91(d) 0,93(d)		1,15(s) 1,38(s)	3,50(s)	(25)
Hydroxy-oxyde	21	+21°	0,87(d) 1,10(d)		1,11(s) 1,31(s)	4,23(m)	(25)

Les noms des substances isolées à l'état naturel sont soulignés

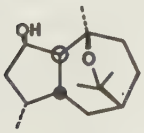
T A B L E A U II

Les oxydes cycliques gaïaniques

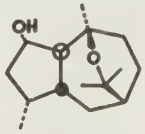
L'alcool kessylique 36 a été isolé en 1890, sous forme d'acétate, par Bertran et Gildemeister (30), de l'essence de valériane (Valeriana officinalis L.).

Le glycol kessylique 37 a été isolé en 1929, sous forme de diacétate, par Asahina et Nakanishi (31), des racines de valériane.

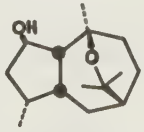
Plusieurs structures ont été proposées par plusieurs groupes de recherche (31) pour ces deux oxydes hydroxylés et dès 1945 une corrélation entre eux a été réalisée (33). Mais ce n'est que grâce à la RMN que Takemoto, Nozoe et coll. ont pu adopter définitivement les formules 36 et 37 (34). Les configurations indiquées ont été établies par des dégradations chimiques et pár dichroïsme circulaire (35). Au cours de cette étude stéréochimique les trois épimères 38, 39 et 40 de l'alcool kessylique, lès cétones kessylique 41 et iso-kessylique 42 (36) et l'épimère 43 du glycol kessylique ont été préparés.



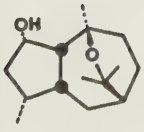
36



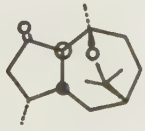
38



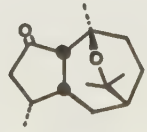
39



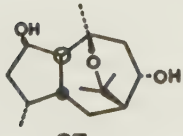
40



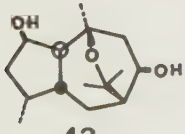
41



42

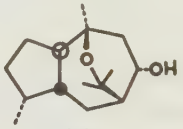


37

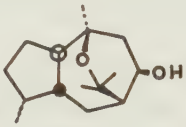


43

Le kessanol 44 et l'épi-kessanol 45 ont été isolés, des racines de certaines valérianes japonaises, par Takemoto et coll. (37) qui ont établi leurs structures par une étude physico-chimique et par leur synthèse à partir du glycol kessylique 37.

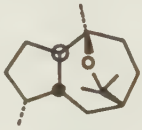


44



45

Le kessane 46 a été isolé des racines de valérianes japonaises par Takemoto et coll. (38,39) qui ont établi sa structure par une corrélation avec l'alcool kessylique 36.



46

Le tableau III donne les constantes physiques ($[\alpha]_D$, RMN) des oxydes cycliques kessaniques

Oxyde	n°	F	$[\alpha]_D$	RMN (δ, ppm)				Bibli.
				Me en C-4	Me en C-10	Me (s) en C-13	H-C-O	
Kessane	46		-7°	0,77(d)	1,02(s)	1,18 (2xs)		(38,39)
Alcool kessylique	36	85-86°	-38°	0,77(d)	1,19(s)	1,21(s) 1,28(s)	3,94(t)	(30,32,33, 34,35)
Alcool épi-2-kessylique	38	107-108°	+37°	0,91(d)	1,15(s)	1,21 (2xs)	3,98(t)	(35)
Alcool iso-kessylique	39	117-118°	-14°	0,87(d)	1,16(s)	1,19 (2xs)	4,11(m)	(35)
Alcool épi-2-isokessylique	40	84-86°	+39°	0,97(d)	1,16(s)	1,23 (2xs)	4,1 (m)	(35)
Kessanol	44	121-122°	+11°	0,82(d)	1,03(s)	1,15(s) 1,27(s)	4,30(m)	(37)
Epi-8 kessanol	45	142,5-143°	-7°	0,76(d)	1,05(s)	1,18(s) 1,30(s)	4,02(t)	(37)
Glycol kessylique	37		-19°	0,84(d)	1,16(s)	1,33 (2xs)	3,95(t) 4,27(t)	(31,32,33, 34,35)
Glycol épi-8 kessylique	43 F=	171-173°	-35°	0,81(d)	1,32(s)	1,40(s) 1,44(s)	4,08(t) 4,08(t)	(35)

Les noms des substances isolées à l'état naturel sont soulignés

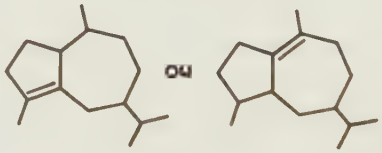
T A B L E A U I I I

Les oxydes cycliques kessaniques

Notons que les structures du gaïoxyde et du kessane n'ont pu être établies que par l'intermédiaire des oxydes hydroxylés 21 et 33, c'est-à-dire des molécules possédant un site susceptible d'être attaqué chimiquement.

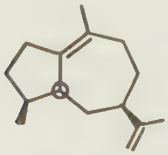
LES GAIENES NATURELS

Les gaïènes, hydrocarbures possédant le squelette carboné du gaïane 1, accompagnent souvent leurs analogues oxygénés dans les essences végétales. Ce sont en général des diènes, dont plusieurs sont les produits de déshydratation des alcools correspondants, qui dérivent biogénétiquement du farnésol 17 par cyclisation et déshydratation. Cependant plusieurs sesquiterpènes hydrogénés ont été isolés, notamment un dihydro-gaïène 47 -(40) de Dryobalanops oblongifolia D, différent du dihydro-α-bulnésène 50 et du dihydrogaïène 70 par ses propriétés spectrales.

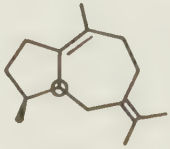


47

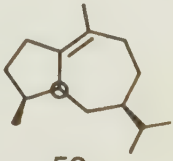
L'α-bulnésène 48 a été isolé de l'essence de patchouly (Pogostemon patchouli P.) (21 %) dès 1949 par Sorm et Pliva (41). Douze ans plus tard, Bates et Slagel l'ont retrouvé dans l'essence de bois de gaïac (4,5 %) à côté de ß-bulnésène 49 (2,5 %) et du bulnésol 2(2). Les structures 48 et 49 de l'α et du ß-bulnésène résultent de leurs propriétés spectrales et de leurs corrélations directes avec le bulnésol (2,8). L'hydrogénation sélective de l'α -bulnésène conduit au dérivé dihydro 50 (42).



48

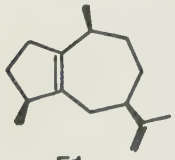


49

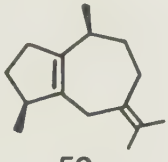


50

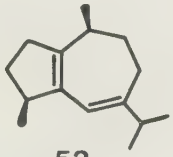
L'α-gaïène 51 est un constituant important (21 %) de l'essence de patchouly (2). On le rencontre également en faible quantité (1 %) dans l'essence de bois de gaïac (2). La structure 51 de l'α-gaïène, obtenue facilement par déshydratation du gaïol 4 (43,24), était déjà connue avant sa découverte à l'état naturel par Bates et Slagel (2). En milieu acide, la déshydratation du gaïol conduit à un mélange complexe contenant l'α-gaïène et les diènes 52 (β -gaïène), 53 (γ-gaïène) et 54 (ε -gaïène) (2,44,24).



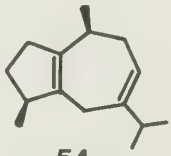
51



52

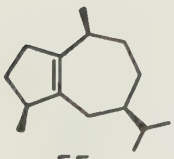


53

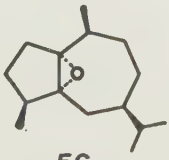


54

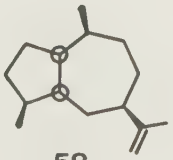
L'hydrogénation sélective de l'α-gaïène fournit le dihydro 55 (42,43) dont un seul époxyde 56 a pu être obtenu (42). Les deux dihydro - α-gaïènes 57 et 58, leurs isomères 59 et 60 et le monoalcool 61 ont été préparés par Bhattacharryya au cours d'une étude des produits de déshydratation des dihydrogaïaols 5a et 5b (24).



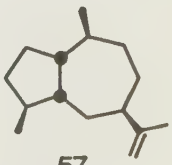
55



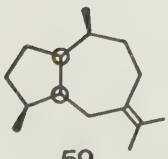
56



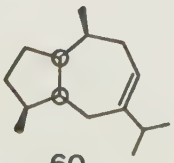
58



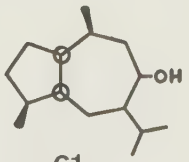
57



59



60



61

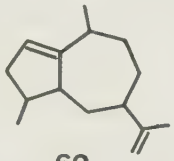
gaïène	n°	$[\alpha]_D$	UV λmax ε	IR cm^{-1}	RMN(δ, ppm)				Bibli.
					Me en C-4	Me en C-10	Me (s) en C-13	H oléfiniques	
α-Bulnésène	48	0°		1635, 885	0,88(d)	1,7(s)	1,7(s)	4,65(2H,m)	2,8,41 42)
α-Gaïène	51	-65°		1645, 885	1,00(d)	0,92(s)	1,7(s)	4,65(2H,m)	2,24,43 44)
β-Gaïène	52	-45°		1670	1,00(d)	0,98(d)	1,62(2xs)		2,24,44
γ-Gaïène	53	-45°	255(14900)	1640	1,00 (4xd)			5,58(s)	2,24,44
Gaïadiène-1,13	62	+12°		1650, 895	0,92(d)	0,79(d)	1,7(s)	4,56(2H,m) 5,48(1H,m)	(45)
Gaïadiène-3,7	63	-59°		1645,1665	1,55(d)	1,04(d) 0,96(d) 3Me		5,35(m)	(46)
γ-Gurjunène	64	+147°		1640,895 1660,830	1,00(d)	0,83(d)	1,7(d)	4,73(2H,m) 5,36(1H,m)	(44)
Iso-γ-gurjunène	65	+52°	255(14900)	1640	1,00 (4xd)			5,58(s)	(44)
Gaïa,4,6-diène	67	-89°	250(17000)	1630	1,7(s)	0,98(3xd)		5,95(s)	(44)

Les noms des substances isolés à l'état naturel sont soulignés

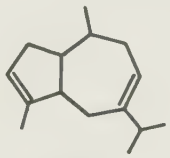
T A B L E A U I V

Les gaïadiènes

Dans le tableau IV nous donnons également les constantes physiques d'un gaïadiène-1,13 nouveau isolé par Sukh Dev de Cyperus rotundus L. (45). Cet auteur propose, sur la base des propriétés spectrales, la structure 62.



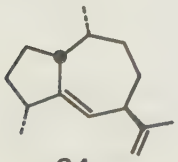
62



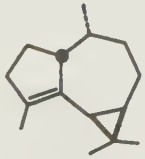
63

Le gaïadiène-3,7 63 a été isolé par Herout et Sorm de la fraction sesquiterpénique de l'huile essentielle de Geranium bourbon, La structure 63 a été provisoirement proposée (46).

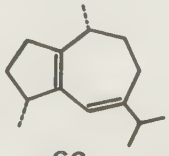
Le γ-gurjunène 64 (47) isolé de baumes de gurjun (Dipterocarpus dyeri P. et Dipterocarpus intricatus D.) est un gaïadiène dont nous avons établi la structure et la configuration sur la base des propriétés spectrales, d'une étude chimique et d'une corrélation directe avec l'α-gurjunène 65 (44, chapitre I de la présente thèse). Une corrélation entre l'α- et le γ-gurjunène a également été réalisée au niveau des diènes conjugués 66 et 67.



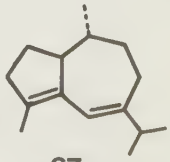
64



65

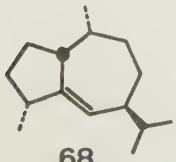


66

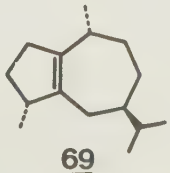


67

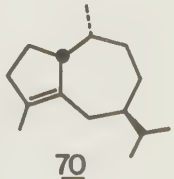
Au cours de cette étude structurale, les trois dérivés dihydro 68, 69 et 70 du γ-gurjunène ont été préparés de même que les époxydes 71, 72, 73, 74, et 75 et l'alcool 76.



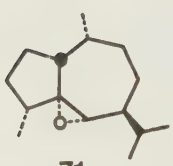
68



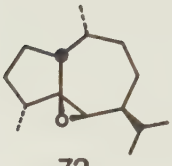
69



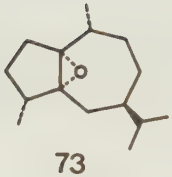
70



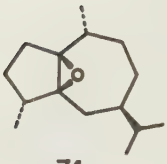
71



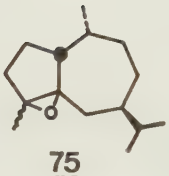
72



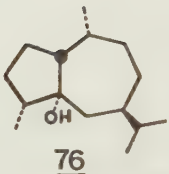
73



74



75



76

Le γ-gurjunène et ses dérivés se distinguent des autres gaïènes par la configuration α des méthyles situés en C-4 et C-10. Une corrélation antipodienne entre ces deux séries de produits a pu être réalisée au niveau du γ-gaïène 53 et de l'iso-γ-gurjunène 66 par isomérisation en milieu acide (44).

Nous présentons sous forme de tableaux les constantes physiques ($[\alpha]_D$, IR, RMN, UV) des gaïadiènes (Tableau IV), des dihydrogaïènes (Tableau V) et des époxydes de dihydro gaïènes (Tableau VI).

La plupart des sesquiterpénoïdes gaïaniques naturels sont au même niveau d'oxydation que le trans-farnésol 17, leur précurseur biogénétique (22). Cependant, nous venons de rencontrer de nombreuses substances gaïaniques pour lesquelles la cyclisation du farnésol est accompagnée d'oxydations et de réductions. Parmi les nombreux dérivés gaïaniques préparés certains seront probablement, un jour, isolés à l'état naturel.

dihydro gaïène	n°	$[\alpha]_D$	IR cm^{-1}	RMN (δ, ppm)				Bibli.
				Me en C-4	Me en C-10	Me(s) en C13	H oléfiniques	
Déhydro-4,5 ou-1,10-gaïane	47	+16°	1660	0,73(d) 1,5(s)		0,83(2xd)		(40)
Dihydro-19,14 α-gaïène	50	-13°	1660	0,95(d) 0,99(d)		0,85(2xd)		(42)
Dihydro-13,14 α-bulnésène	55		1660	0,88(d) 1,63(s)		0,83(2xd)		42,43)
Dihydro-1β,5β α-gaïène	57	+64°						(24)
Dihydro-1α,5α α-, gaïène	58	-53°	1647 892					(24)
Dihydro-1α,5α β-gaïène	59	-59°		0,85(d) 0,88(d)		1,72(s) 1,77(s)		(24)
Dihydro-1α,5α ε-gaïène	60	- 3°		0,80 ; 0,88 ; 1,08 (12 H)			5,5(1H,t)	(24)
Dihydro-13,14 γ-gurjunène	68	+43°	1660 830	0,82(d) 0,87(d) 0,98(2xd)			5,50(1H,m)	(44)
Déhydro-1,5 gaïane	69	+19°	1650	0,85(d) 0,88(d) 0,97(d) 1,03(d)				(44)
Déhydro-4,5 gaïane	70	+22°	1640	1,60 (d)	0,92(d)	0,87(2xd)		(44)

TABLEAU V

Les dihydro-gaïènes

Epoxyde	n°	$[\alpha]_D$	RMN (δ,ppm)				Bibli.
			Me en C-4	Me en C-10	Me(s) en C13	H-C-O	
α du dihyro-13,14 α -gaïène	56	+ 43°	0,83(d) ; 0,92(d) ; 0,93(d);1,05(d)				(41)
α du dihydro-13,14 γ -gurjunène	71	+ 57°	0,87	0,95 (3xd)		3,12(1H,s)	(43)
β du dihydro-13,14 γ -gurjunène	72	+ 44°	0,77(d) ; 0,95(d);1,01(d) ; 1,03(d)			3,00(1H,d)	(43)
α et β du déhydro-1,5 gaïane	73	+ 23°	0,82(d) ; 0,83(d);0,96(d) ; 1,05(d)				(43)
	74	- 18°	0,82(d) ; 0,85(d);0,96(d) ; 1,08(d)				(43)
du déhydro-1,5 gaïane	75	+ 38°	1,36(s)	0,85(d) ; 0,88(2xd)			(43)

TABLEAU VI

Epoxydes de dihydrogaïènes

INDEX DES SUBSTANCES

Nous distinguons les hydrocarbures des produits oxygénés. Les substances sont classées par le nombre décroissant d'atomes d'hydrogène de leur formule brute, puis par le nombre croissant d'atomes d'oxygène, enfin par le numéro qui leur a été affecté ci-dessus. Les noms des substances isolées à l'état naturel sont soulignés.

Hydrocarbures gaïaniques			Substances gaïaniques oxygénées*		
$C_{15}H_{26}$	n°	Page	$C_{15}H_{28}O$	n°	Page
Déhydro-4,5 ou 1,10 gaiane	47	16	Dihydrogaïols	5a,b	5
Dihydro-13,14 α-bulnésène	50	16	Hydroxy-8 gaïane	61	17
Dihydro-13,14 α-gaïène	55	17	Hydroxy-5 gaïane	76	19
Dihydro-1β,5β α-gaïène	57	17			
Dihydro-1α,5α α-gaïène	58	17	$C_{15}H_{26}O$		
Dihydro-1α,5α β-gaïène	59	17			
Dihydro-1α,5α ε-gaïène	60	17	Alcools		
Dihydro-13,14 γ-gurjunène	68	19	Bulnésol	2	5
Déhydro-1,5 gaïane	69	19	Gaïol	4	5
Déhydro-4,5 gaïane	70	19	Nardol	10	6
			Oxydes		
$C_{15}H_{24}$			Gaïoxyde	18a	9
			Epi-1 gaïoxyde	20	9
α-Bulnésène	48	16	Liguloxyde	30	11
β-Bulnésène	49	16	Bulnésoxyde	33	9
α-Gaïène	51	17	Oxyde inconnu	34	11
β-Gaïène	52	17	Oxyde gaïanique	35	11
γ-Gaïène	53	17	Kessane	46	14
ε- Gaïène	54	17			
Gaïadiène-1,13	62	19	Epoxydes		
Gaïadiène-3,7	63	19	Epoxyde-α du dihydro-13,14 α -gaïène	56	17
γ-Gurjunène	64	19	Epoxyde-α du dihydro-13,14 γ -gurjunène	71	19
Iso-γ-gurjunène	66	19	Epoxyde-β du dihydro 13,14 γ -gurjunène	72	19
Gaïadiène-4,6	67	19			

Epoxydes du déhydro-1,5 gaïane	73	19
	74	19
Epoxyde du déhydro-1,5 gaïane	75	19

$C_{15}H_{26}O_2$

Hydroxy-oxyde	21	9
Epoxydes du gaïol	26	10
	29	10
Liguloxydol	31	11
Alcool kessylique	36	13
Alcool épi-2-kessylique	38	13
Alcool iso-kessylique	39	13
Alcool épi-2-isokessylique	40	13
Kessanol	44	14
Epi-8 kessanol	45	14

$C_{15}H_{26}O_3$

Glycol kessylique	37	13
Glycol épi-8 kessylique	43	13

$C_{15}H_{24}O$

Parthéniol	12	7
	13	7
Déhydrogaïoxyde	19	9
(+)-Epoxygaïène	25	10
β -Epoxy-1,5 β-gaïène	27	10
Epi-1,5(+)-époxygaïène	28	10

$C_{15}H_{24}O_2$

Epoxydes du parthéniol	14	7
	15	7
(-)Rotundone hydratée	22	9
Epoxyde du déhydro-gaïoxyde	24	9
Cétone kessylique	41	13
Cétone iso-kessylique	42	13

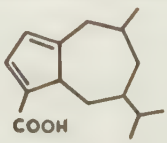
$C_{15}H_{22}O$

(-) Rotundone	23	10

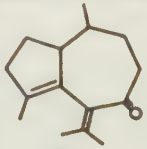
$C_{15}H_{22}O_2$

Cyclopenténones	16	7
	16a	7

* La structure non gaïanique, proposée pour l'acide jatamanshique 77 (48), est peu probable. On peut supposer que la zierone 78 dérive biogénétiquement d'une substance gaïanique, par une transposition 1,2, ou de la fragmentation d'un dérivé cyclopropanique (49).



77



78

B I B L I O G R A P H I E

(1) F. SORM et L. DOLEJS, "Guaianolides and Germacranolides" Hermann, Paris, 1965.

(2) R.B. BATES et R.C. SLAGEL, Chem. and Ind., 1962, p. 1715.

(3) J.L. SIMONSEN et D.H.R. BARTON, "The Terpenes", Cambridge University Press, 1952, 3

(4) P. PESNELLE, P. TEISSEIRE et M. WICHTL, Planta Med., 1964, 12, 403

(5) L. DOLEJS, A. MIRONOV et F. SORM, Coll.czech.chem.Comm., 1961, 26, 1015.

(6) E.J. EISENBRAUN, T. GEORGE, B. RINIKER et C. DJERASSI, J.amer.chem. Soc., 1960, 82, 3648.

(7) K. TAKEDA, H. MINATO, T. TERASAVA et C. YANAIHARA, Chem.pharm.Bull. (Japon), 1965, 13, 942.

(8) R.B. BATES et R.C. SLAGEL, J.amer.chem.Soc., 1962, 84, 1307.

(9) P.RUDMAN, Chem.and Ind., 1964, p.808.

(10) M.K. SEIKEL et J.W. ROWE, 1964, 3, 27.

(11) J.W. LODER, Austral.J.Chem., 1962, 15, 389.

(12) E. VON RUDLOFF, Chem. and Ind., 1962, p. 743.

(13) P.A. PLATTNER et G. MAGYAR, Helv.chim.Acta, 1942, 25, 581.

(14) K. TAKEDA et H. MINATO, Chem.pharm.Bull. (Japon), 1961, 9, 619.

(15) H. MINATO, Chem.pharm.Bull.,(Japon), 1961, 9, 625.

(16) H. MINATO, Tetrahedron, 1962, 18, 365.

(17) S.D. SASTRY, M.L. MAHESHWARI et S.C. BHATTACHARYYA, Tetrahedron Letters, 1966, p. 1035.

(18) P. ALEXANDER, Ber. 1911, 44, 2320.

(19) A.J. HAAGEN-SMIT et C.T.O. FONG, J.amer.chem.Soc., 1948, 70,2075.

(20) J.B. HENDRICKSON et R. REES, Chem. and Ind., 1962, p. 1424.

(21) A. BLIND, Thèse, Strasbourg 1967.

(22) L. RUZICKA, Experientia, 1953, 9, 357 ; P. CRABBE et G. OURISSON, Ind.Chim.Belge, 1957, 11, 1309 ; J.B. HENDRICKSON, Tetrahedron,

1959, 7, 82.

(23) P. LEDOUX, B.P. VATERLAUS et G. CHIURDOGLU, Bull.Soc.chim.belges, 1966, 75, 551.

(24) M.V. KADIVAL, M.S.R. NAIR et S.C. BHATTACHARYYA, Tetrahedron,1967, 23, 1241.

(25) C. EHRET et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1968, sous presse.

(26) V. H. KAPADIA, V.G. NAIK, M.S. WADIA et SUKH DEV, Tetrahedron Letters, 1967, p. 4661.

(27) P. PESNELLE, Recherches, 1966, 15, 34.

(28) H. ISHII, T. TOZYO et H. MINATO, Chem.Comm., 1968, p. 106.

(29) Y. TANAHASHI, Thèse, Tokyo 1967.

(30) J. BERTRAM et E. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., 1890, 128, 483.

(31) J.SIMONSEN et P. DE MAYO,"The Terpenes",Cambridge University Press, London,1957,5, p. 568.

(32) J.SIMONSEN et P. DE MAYO, idem, p. 564.

(33) T. UKITA, J. pharm.Soc.Jap., 1945, 65, 458.

(34) S. ITO, M. KODAMA,T.NOZOE, H. HIKINO , Y. HIKINO, Y. TAKESHITA et T. TAKEMOTO, Tetrahedron Letters, 1963, p. 1787.

(35) S. ITO, M. KODAMA, T. NOZOE, H. HIKINO, Y. HIKINO, Y. TAKESHITA et T. TAKEMOTO, Tetrahedron, 1967, 23, 553.

(36) H. HIKINO, Y. TAKESHITA , Y. HIKINO, T. TAKEMOTO et S.ITO, Chem. pharm.Bull.Jap., 1967, 15, 485.

(37) H. HIKINO, Y. HIKINO, Y. TAKESHITA, K. SHIRATA, M. ONO et T. TAKEMOTO, Chem.pharm.Bull.Jap., 1967, 15, 324.

(38) H. HIKINO, Y. HIKINO, Y. TAKESHITA, K. SHIRATA et T. TAKEMOTO, Chem.pharm.Bull.Jap., 1963, 11, 547.

(39) H. HIKINO, Y. HIKINO, Y. TAKESHITA, K. SHIRATA et T. TAKEMOTO, Chem.pharm.Bull.Jap., 1967, 15, 321.

(40) N.G. BISSET, M.A. DIAZ-PARRA, C.EHRET et G.OURISSON, Phytochem., 1967, 6, 1395.

(41) J. PLIVA et F. SORM, Coll.czech.chem.Comm., 1949, 14, 274.

(42) C. EHRET et G. OURISSON, résultats non publiés.

(43) K. TAKEDA, H. MINATO et S. NOSAKA, Tetrahedron, 1961, 13, 308.

(44) C. EHRET et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1968, en préparation.

(45) SUKH DEV, communication personnelle,

(46) V. BENESOVA, P.N. CHOU, V. HEROUT, Y.R. NAVES et D. LAMPARSKY, Coll.czech.chem.Comm., 1964, 29, 1042.

(47) N.G. BISSET, M.A. DIAZ, C. EHRET, G.OURISSON, M. PALMADE, F.PATIL, P.PESNELLE et J. STREITH, Phytochem., 1966, 5, 865.

(48) G.R. CHAUDHRY, M.M. DHAR, NITYA ANAND et M.L. DHAR, J.sci.industr. Res., 1958, 17B, 159.

(49) a - D.H.R. BARTON et G.S. GUPTA, J.chem.Soc., 1962, p.1961,
b - A.J. BIRCH, D.J. COLLINS, A.R. PENFOLD et J.P. TURNBULL, J. chem.Soc. 1962, p. 792.

C H A P I T R E I

LE γ-GURJUNENE. STRUCTURE ET CONFIGURATION

ISOMERISATIONS DE L'α-GURJUNENE

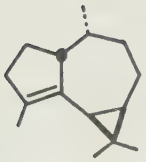
LE γ-GURJUNENE. STRUCTURE ET CONFIGURATION

ISOMERISATION DE L'α-GURJUNENE

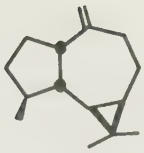
Les grands arbres qui composent la famille des Diptérocarpacées fournissent, par blessure, des sécrétions abondantes : dammars (solides) et gurjuns (liquides). Nous avons montré récemment la complexité de ces sécrétions, composées de sesqui- et de triterpènes, et nous avons montré que, de cette complexité, pouvait se dégager un certain ordre sur le plan chimio-systématique (1-3). Par ailleurs, nous avons étudié, sur le plan structural et sur le plan réactionnel, des constituants importants de certains gurjuns : l' α-gurjunène (4), le β -gurjunène (dont nous avons montré l'identité avec le calarène)(5), le cypérène (6).

Au cours de ces études Palmade (4a) avait isolé un sesquiterpène mineur de l'oléorésine de Dipterocarpus intricatus Dyer et l'avait baptisé γ -gurjunène. Il l'avait reconnu comme un gaïadiène nouveau, mais l'étude structurale n'en avait pas été poussée, faute de produit.

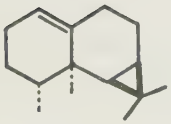
Nous avons retrouvé ce sesquiterpène dans l'oléorésine de Dipterocarpus dyeri Pierre, qui comprend comme triterpène le diptérocarpol (7), et, comme sesquiterpènes, l' α-gurjunène 1 (4), l'alloaromadendrène 2 (8), le calarène 3 (5) et le γ-gurjunène (2 %). Nous démontrons ici la structure 4 pour le γ-gurjunène, et en précisons la configuration. Au cours de cette étude, nous avons pu réaliser des corrélations entre α-gurjunène, γ-gurjunène et gaïol, et une conversion aisée de l' α- en γ-gurjunène.



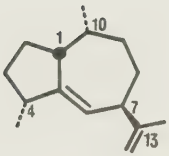
1



2



3



4

ISOLEMENT DU γ-GURJUNENE

Les hydrocarbures totaux de l'oléorésine, isolés par une première chromatographie sur alumine, sont rechromatographiés sur silice imprégnée de nitrate d'argent. L'α-gurjunène est aisément isolé pur, car il est élué en tête. Le γ-gurjunène est au contraire retenu en totalité dans les dernières fractions. Ces dernières sont rechromatographiées à plusieurs reprises sur le même adsorbant, et fournissent finalement un produit homogène, dont les constantes physiques ne changent plus par rechromatographie. Notre étude structurale a été réalisée presque entièrement sur le produit naturel ainsi isolé ; l'isomérisation de l'α-gurjunène en γ-gurjunène, décrite plus loin, permet beaucoup plus aisément d'obtenir ce dernier sesquiterpène.

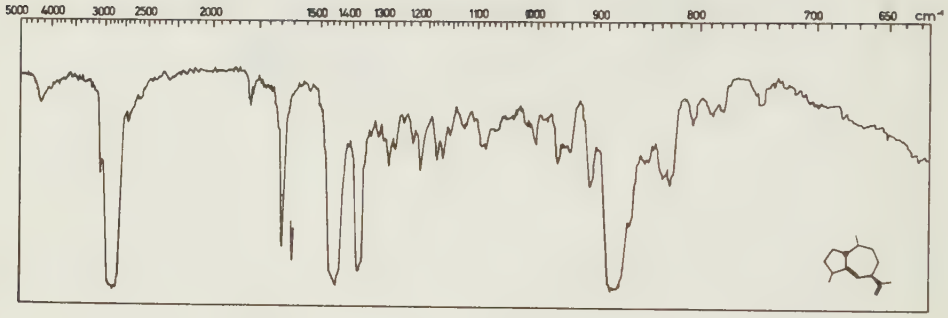


Fig. 1 : Spectre I.R. du γ-gurjunène

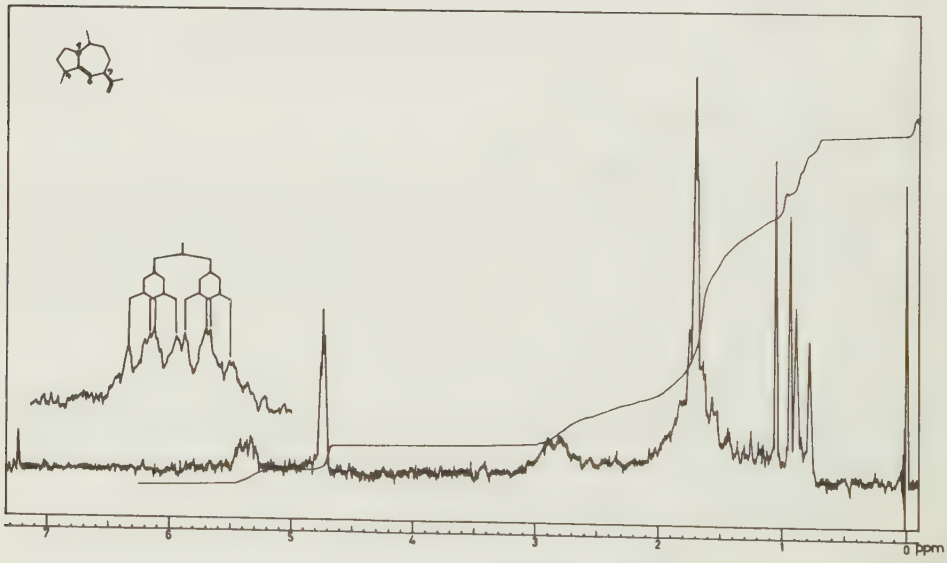


Fig. 2 : Spectre de RMN du γ-gurjunène

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

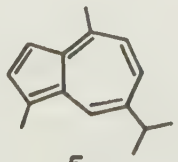
Le γ-gurjunène $C_{15}H_{24}$ est caractérisé par son pouvoir rotatoire dextrogyre élevé ($[\alpha]_D$ = +147°). Le spectre IR (fig.1) révèle l'existence d'une double liaison méthylénique [ν(C=C) 1640 ; δ (C=CH_2) 895; 2 x δ (C=CH_2) 1790 cm^{-1}] et d'une double liaison trisubstituée [ν(C=C) 1660 ; δ(C=CH) 830 cm^{-1}] . Aucune conjugaison n'est décelable dans l'ultra-violet.

Le spectre de masse confirme la formule moléculaire ($C_{15}H_{24}$= 204) mais ne fournit pas de renseignement structural supplémentaire.

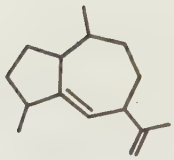
Le spectre de RMN (fig.2) sera analysé en détail à la fin de la partie expérimentale, mais nous devons dès mainenant en signaler les particularités qui nous ont aidés pour l'établissement de la structure. Un multiplet complexe, centré vers δ = 5,36 (1H), confirme la présence de la double liaison trisubstituée ; les deux hydrogènes géminés du groupe méthylénique donnent un signal à δ= 4,73 (2H). Un méthyle situé sur une double liaison (s : δ = 1,70 , 3H) et deux méthyles secondaires (d : δ = 1,00 , 3H , J = 6,5 Hz - d : δ = 0,83 , 3H , J = 6,5Hz) sont également identifiables.

ETABLISSEMENT D'UNE HYPOTHESE STRUCTURALE

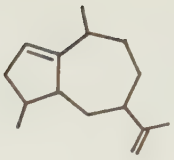
Les deux doubles liaisons mises en évidence par voie physique sont hydrogénables. En présence de métaux nobles comme catalyseurs hétérogènes, on ne peut pas observer de sélectivité. Le tétrahydro-γ-gurjunène obtenu est saturé (TNM). Le γ-gurjunène est donc bicyclique (4 éléments d'insaturation). La déshydrogénation par le soufre fournit, déjà à température relativement basse, le S-gaïazulène 5 (9), ce qui définit, sauf transposition (exclue par la suite), la structure A pour le γ-gurjunène. Quatre formules sont compatibles avec les données spectrales précédentes : A_1 à A_4



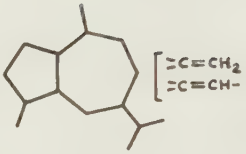
5



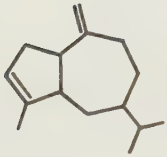
A_1



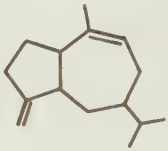
A_2



A



A_3



A_4

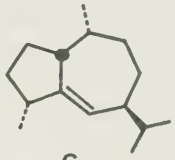
Les deux dernières formules sont d'ailleurs rendues peu probables par l'absence dans le spectre IR, du doublet vers 1380 cm^{-1} attendu de la vibration δ(CH) sym d'un groupe gem-diméthyle.

HYDROGENATION SELECTIVE DU γ-GURJUNENE

L'hydrogénation de la double liaison méthylénique a été rendue possible par l'utilisation du catalyseur homogène de Wilkinson (10), le chlorure de tris (triphénylphosphine) - rhodium-I, dont plusieurs groupes ont mis en évidence la remarquable sélectivité (11) : les doubles liaisons mono- et disubstituées sont très rapidement hydrogénées alors que les doubles liaisons tri- et tétrasubstituées restent inattaquées.

Le γ-gurjunène, hydrogéné dans ces conditions, fournit quantitativement le dihydro-13,14 γ-gurjunène 6. Le spectre infra-rouge montre que la double liaison méthylénique a été saturée ; la formation concomitante d'un groupe isopropyle est révélée par le dédoublement de la bande δ(CH) sym à 1380 cm^{-1} et par l'apparition d'une bande intense à 1175 cm^{-1}. Le spectre de RMN du dihydro-γ- gurjunène montre, par

l'absence de pic situé vers $\delta = 1,7$, que tous les groupes méthyles sont désormais situés sur des atomes de carbone saturés ; les formules $\underline{A}_3$ et $\underline{A}_4$ sont ainsi définitivement exclues. Seules $\underline{A}_1$ et $\underline{A}_2$ restent compatibles avec cette information.



6

LOCALISATION DE LA DOUBLE-LIAISON TRISUBSTITUEE

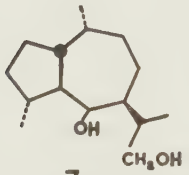
L'hydroboration du γ-gurjunène, suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline, permet l'hydratation "anti-markownikovienne" des deux doubles liaisons (12). Le glycol 7 est ainsi obtenu ; les spectres IR [ν(OH) lié, 3300 cm^{-1} ; ν(OH) libre, 3600 cm^{-1}] et de RMN sont en accord avec la structure indiquée. Notons que, des trois centres d'asymétrie créés dans cette réaction, celui en C-13 l'est sans doute avec peu de sélectivité ; les deux diastéréoisomères du glycol 7 n'ont pas pu être séparés, ce qui explique sans doute que le produit que nous décrivons ne soit pas cristallisé.

Nous avons protégé la fonction alcool primaire du glycol 7 par action du chlorure de trityle (13). L'éther tritylique 8 est ainsi obtenu cristallisé, mais avec un rendement de 30 % environ seulement ; le produit homogène que nous décrivons dans la partie expérimentale est l'un des diastéréoisomères en C-13 ; nous n'avons pas isolé son compagnon, certainement présent dans les fractions de mélange.

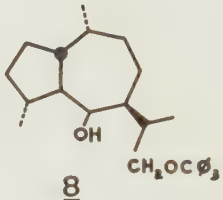
L'oxydation chromique de l'éther tritylique 8 a donné une cétone-éther, à laquelle revient sûrement la formule 9, car elle absorbe dans l'infra-rouge à 1690 cm^{-1} [ν(C=O) non tendu] et non vers 1740 cm^{-1} comme ce serait le cas pour la formule isomère $\underline{B}$, qui dériverait de la formule $\underline{A}_2$. Notons que les trois doublets dûs aux trois groupes méthyles secondaires du céto-éther 9, dans le spectre de RMN de cette

substance, sont mal résolus dans le tétrachlorure de carbone, mais bien séparés dans le benzène (six pics)

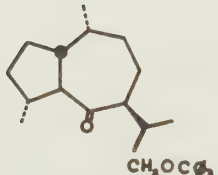
La structure A_1 est ainsi établie pour le γ -gurjunène



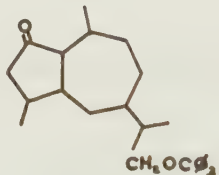
7



8



9



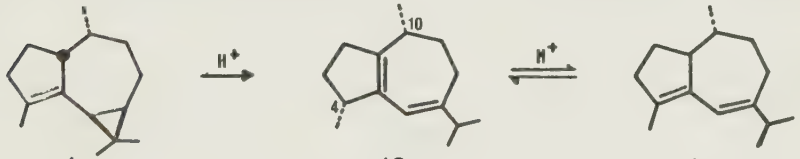
B

La configuration des quatre centres d'asymétrie du γ-gurjunène reste à déterminer. Nous décrirons cependant tout d'abord les résultats obtenus dans l'étude de l'isomérisation de l' α-gurjunène 1 en milieu acide, qui nous a fourni des substances de comparaison.

ISOMERISATION DE L'α-GURJUNENE 1 EN MILIEU ACIDE, A 70°

Treibs et Merkel (14), en traitant l'α-gurjunène 1 par un mélange d'acides acétique et sulfurique, ont obtenu un diène conjugué ($[\alpha]_D$ -26,°54 ; λ_{max} 249 nm, log ε = 3,8), à côté de produits polymérisés. Ils ont attribué à ce diène la structure d'un diène transoïde, mais n'ont apporté ni argument structural, ni preuve d'homogénéité. La valeur faible de l'extinction moléculaire exclut d'ailleurs qu'il puisse s'agir d'un diène conjugué transoïde homogène. Nous avons repris l'étude de cette réaction dans des conditons plus douces.

En traitant l'α-gurjunène 1 par l'acide p-toluènesulfonique dans l'acide acétique, à 70° pendant 45 mn, on obtient un mélange de deux diènes conjugués 10 et 11, dans le rapport approximatif 3/2 d'après la chromatographie gazeuse. Ces deux isomères peuvent être séparés par chromatographie soignée sur acide silicique imprégné de nitrate d'argent. L'iso-α-gurjunène A, 10 et l'iso-α-gurjunène B , 11, sont ainsi obtenus sous forme d'un mélange équilibré : en traitant séparément l'un ou l'autre isomère dans les mêmes conditions, nous avons obtenu dans les deux cas le même mélange (3/2) des deux diènes 10 et 11.



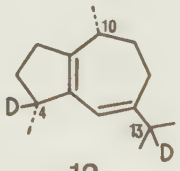
1 10 11

La déshydrogénation par le soufre de l'iso-α-gurjunène A 10, en S-gaïazulène, montre que son squelette est gaïanique. L'absorption dans l'UV à 255 nm (ε = 14900) est caractéristique d'un diène conjugué. Le spectre de RMN révèle l'existence d'un seul proton vinylique (une des doubles liaisons est donc tri- , l'autre tétrasubstituée), et de quatre méthyles secondaires. Seule, la structure 10 est compatible avec ces données. Nous en préciserons plus loin la configuration au niveau de C-4 et de C-10.

L'iso-α-gurjunène B 11 n'a pas été soumis à la déshydrogénation . Son spectre UV montre qu'il s'agit d'un diène conjugué : λ_{max} 250 nm (ε = 17000). Le spectre de RMN révèle l'existence d'un seul proton vinylique, de trois méthyles secondaires, et d'un méthyle situé sur double liaison. Ces données définissent sans ambiguïté, sur le squelette gaïanique, la structure 11.

Pour définir la configuration des diènes 10 et 11, nous avons cherché à déterminer quels sont les centres asymétriques touchés au cours de l'isomérisation de l'α-gurjunène, en remplaçant l'acide acétique par l'acide deutérié CH_3COOD *.

Le spectre de masse de l'iso-α-gurjunène A isolé montre que deux atomes de deutérium ont été incorporés (M^+ = 206), c'est-à-dire le minimum compatible avec la structure du diène obtenu 12. L'un des atomes de deutérium doit être fixé en C-4, l'autre en C-13, ce que confirme le spectre de RMN, qui révèle la présence d'un seul groupe méthyle géminé avec l'hydrogène ; les trois autres sont maintenant géminés avec un deutérium (c'est-à-dire donnant des singulets). L'hydrogène vinylique en C-6 n'est pas échangé, pas plus que l'hydrogène en C-10.



12

Comme il n'y a pas d'incorporation de deutérium en C-10, la configuration du méthyle présent en ce centre ne peut pas avoir changée lors de l'isomérisation de l'α-gurjunène. Ceci permet de définir la structure et la configuration en C-10 de l'iso-α-gurjunène A 10, celle en C-4 résultant de la corrélation avec le gaïol décrite plus bas. Comme, dans les conditions où nous opérons, nous obtenons le mélange à

---

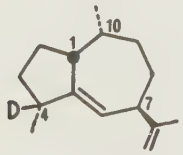
* L'acide acétique deutérié a été préparé par action d'eau lourde à 99,8 % sur l'anhydride acétique. Il titre 96 % d'acide acétique deutérié et 4 % d'eau lourde, à 0,2 % près d'eau ordinaire introduite inévitablement. Les quelques milligrammes d'acide p-toluène sulfonique utilisé comme catalyseur conduisent à des ions H^+, qui par échange donnent à 0,2 % près environ, des ions D^+.

l'équilibre des deux iso-α-gurjunènes, la configuration en C-10 de l'iso-α-gurjunène B 11 est également définie. La configuration en C-1 de ce produit reste indéterminée.

ISOMERISATION DE L'α-GURJUNENE EN γ-GURJUNENE

Comme nous venons de le voir, l'isomérisation de l'α-gurjunène 1 à 70° est complète en 45 mn, et donne les deux diènes conjugués 10 et 11. A des températures plus basses, le même milieu acide (AcOH + pTsOH) n'agit que très lentement sur l'α-gurjunène. A 50-60°, après une nuit, nous isolons, à côté des diènes conjugués 10 (50 %) et 11 (40 %), 10 % de γ-gurjunène identique au produit naturel 4 (IR, RMN , $[\alpha]_D$).

En effectuant la réaction dans les mêmes conditions, mais dans l'acide acétique deutérié, nous avons isolé le γ-gurjunène (D-4) 13. Le spectre de masse montre qu'un seul atome de deutérium a été incorporé par molécule (M^+ = 205) : il doit être présent en C-4, qui était insaturé dans le corps de départ. Ceci est confirmé par le spectre de RMN : l'un des deux doublets dûs aux groupes méthyles secondaires, celui qui était centré à δ = 0,83, reste dédoublé, alors que le doublet centré à δ = 1,00 est maintenant devenu un singulet (CD-C$\underline{H}_3$).



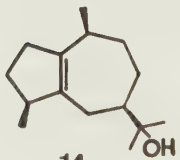
13

Le résultat de la deutériation démontre que les configurations des atomes de carbone C-1, C-7 et C-10 ne changent pas au cours de l'isomérisation de l'α-gurjunène 1 en γ-gurjunène 4. Les configurations des mêmes centres dans le γ-gurjunène sont ainsi démontrées (cf. 4). Seule la configuration en C-4 reste à déterminer.

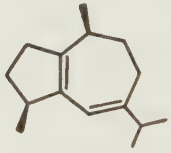
CORRELATION ANTIPODIENNE DE L'α- ET DU γ-GURJUNENE AVEC LE GAÏOL 14

Bates et Slagel, en traitant le gaïol 14 par l'acide sulfurique dans l'acide acétique, ont obtenu un mélange de diènes isomères (15) dont le γ-gaïène 15, qui doit être un stéréoisomère de l'iso-α-gurjunène A 10 décrit plus haut.

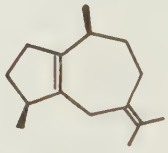
En traitant le gaïol 14 dans l'acide acétique par l'acide p-toluènesulfonique, à 90° pendant 15 h, nous obtenons un mélange complexe de diènes. Par des chromatographies successives sur acide silicique imprégné de nitrate d'argent nous isolons le γ-gaïène 15 et le β-gaïène 16. Les fractions de mélanges contiennent probablement le diène transoïde 17 qui, comme plus haut, devrait être en équilibre avec son isomère cisoïde 15, mais nous n'avons pas cherché à l'isoler.



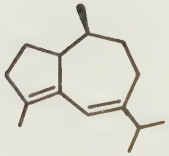
14



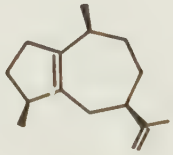
15



16



17



18

La structure du β-gaïène 16 est déduite du spectre de RMN et du spectre UV (pas de conjugaison). Le γ-gaïène 15 est l'antipode de l'iso-α-gurjunène A 10 : leurs spectres de RMN, IR et UV sont en effet identiques, mais leurs pouvoirs rotatoires sont opposés. La configuration en C-10 du γ-gaïène 15 résulte de celle en C-10 de l'iso-α-gurjunène A 10 démontrée plus haut. Les autres configurations indiquées en

15 et 16 sont déduites de celles du gaïol. Une corrélation antipodienne de l'α-gurjunène et du gaïol a ainsi été réalisée au niveau des diènes 10 et 15.

L'α-gaïène 18, produit de déshydratation du gaïol (15), constitue un des intermédiaires entre le gaïol 14 et le γ-gaïène 15. Or, le γ-gurjunène 4 renfermant, comme l'α-gaïène 18, un groupement isopropényle, sa corrélation avec l'α-gurjunène et le gaïol doit également être possible. En traitant le γ-gurjunène dans l'acide acétique par l'acide-p-toluènesulfonique à 85° pendant 4 h, nous obtenons effectivement un mélange équilibré de deux hydrocarbures identifiés par leurs caractéristiques physiques aux diènes 10 et 11 obtenus plus haut à partir de l'α-gurjunène 1 dans les mêmes conditions.

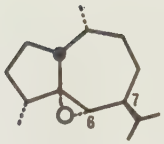
Des corrélations ont été établies, au niveau des diènes 10 et 15, d'une part entre l'α- et le γ-gurjunène, d'autre part, de façon antipodienne, entre l'α-, le γ-gurjunène et le gaïol.

ISOMERISATION, CATALYSEE PAR L'IODE, DE L'α-GURJUNENE en γ-GURJUNENE

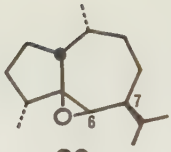
Nous avons vu que l'α-gurjunène 1 est isomérisé en γ-gurjunène 4 par l'acide p-toluènesulfonique, mais avec un rendement trop faible pour une utilisation préparative. L'iode, catalyseur favorisant les isomérisations de doubles liaisons et des transpositions (17), permet une meilleure sélectivité. L'α-gurjunène 1, chauffé dans le xylène en présence d'une quantité catalytique d'iode, est isomérisé en γ-gurjunène 4 avec un rendement voisin de 40 %, le restant du mélange étant constitué de 40 % d'α-gurjunène 1 de départ et de 20 % d'iso-α-gurjunène-A 10. Cette préparation commode du γ-gurjunène 4 nous a évité, pour une partie de notre travail, son extraction difficile des résines de Dipterocarpus.

CONFIGURATION EN C-4 du γ-GURJUNENE

Il nous reste à déterminer la configuration en C-4 du γ-gurjunène. En époxydant le dihydro γ-gurjunène 6, dont l'obtention par hydrogénation sélective du γ-gurjunène a été décrite au début de ce mémoire, avec l'acide p-nitroperbenzoïque, nous isolons l'époxyde 19 à côté d'une faible quantité de son épimère 20.

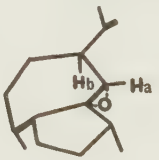


19



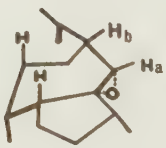
20

Les configurations des époxydes 19 et 20 au niveau des atomes de carbone 5 et 6 résultent de leurs spectres de RMN. En effet, nous remarquons que pour le produit majeur 19, le proton en C-6 donne un singulet alors que pour son épimère 20 le proton en C-6 est couplé avec celui en C-7 (d ; J = 4Hz). L'examen des modèles moléculaires montre que le cycle hepta-atomique peut adopter une conformation quasi-chaise rigide ou une conformation quasi-bateau plus mobile (fig.3). Les conformations quasi-chaise sont à exclure en raison de la forte interaction entre l'isopropyle en C-7 et les hydrogènes en C-1 et C-9. Dans la conformation probable quasi-bateau du cycle hepta-atomique, les liaisons C-6 1 H et C-7 1H font entre elles un angle dièdre de 90° pour l'époxyde β, de 60° pour l'époxyde α . Il résulte de la relation de Karplus (18) que l'époxyde majeur 19 doit être α (J = 0), l'époxyde 20 β (J = 4Hz).

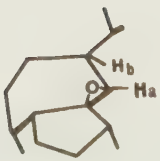


$\widehat{HaHb} = 90°$

19

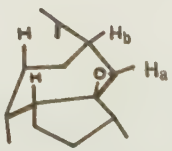


$\widehat{HaHb} = 15°$



$\widehat{HaHb} = 60°$

20



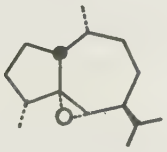
$\widehat{HaHb} = 15°$

Conformations quasi-bateau

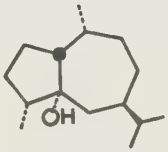
Conformations quasi-chaise

Fig. 3

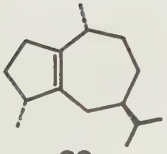
L'époxyde 19 est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcool tertiaire 21, que nous déshydratons sous l'action du chlorure de thionyle, en présence de pyridine ; après quelques minutes de réaction, nous isolons exclusivement les deux hydrocarbures monoéthyléniques 22 et 23 dont les structures découlent de leurs spectres de RMN. Le produit 22 est caractérisé par les deux époxydes épimères 24a, b, facilement séparables par chromatographie sur alumine, mais dont nous ne savons pas reconnaître la configuration. Le produit 23 est caractérisé par son époxyde 25.



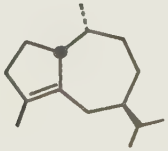
19



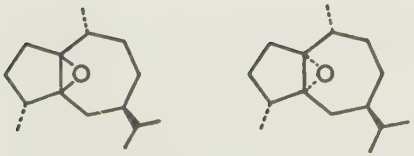
21



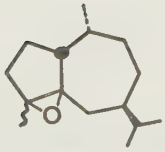
22



23



24a,b



25

L'hydrocarbure 22, qui ne s'isomérise pas en milieu acide, est plus stable que son isomère 23 ; nous en déduisons que ce dernier est engendré directement par la déshydratation. On admet généralement que la déshydratation par le chlorure de thionyle en présence de pyridine est une élimination trans ; c'est d'autant plus probable dans notre cas que la réaction est très rapide et totale *. Nous en concluons donc que les atomes d'hydrogène en C-1 et C-4 de l'alcool 21 doivent être tous deux trans par rapport au groupe hydroxyle éliminé, donc cis l'un par rapport à l'autre. Il en résulte pour le méthyle en C-4 la configuration α , et nous pouvons attribuer au γ -gurjunène la structure 4 . Le γ-gurjunène est par conséquent le (1R, 4R, 7R, 10R) gaïadiène-5,13.

---

* Cf. (19) pour des exemples très semblables, en série sesquiterpénique.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

INDICATIONS GENERALES

Les spectres infra-rouges (IR) ont été mesurés avec un spectrophotomètre Beckman IR-5A.

Les spectres ultra-violets (UV) ont été obtenus avec un spectrophotomètre enregistreur Beckman DK-2.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques sont exprimés en unités δ (ppm) à partir du tétraméthylsilane (TMS), pris comme référence interne. Les constantes de couplage données en Hz ont été obtenues par une analyse du premier ordre (s : singulet ; d : doublet ; m : multiplet).

Les mesures de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ ont été effectuées sur polarimètre électronique Jouan dans le chloroforme.

Les chromatographies en phase gazeuse (CPV) ont été exécutées sur un appareil Aerograph Hy-Fi, modèle 600.

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central de microanalyse du CNRS à Strasbourg et à Thiais.

Les points de fusion ont été lus au microscope à platine chauffante de Reichert.

Les spectres de masse (M) ont été enregistrés sur un appareil Atlas CH4 ou AEI MS-9 à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette.

Nous avons suivi le déroulement des réactions et contrôlé la pureté des produits à l'aide de chromatoplaques (CCM), l'adsorbant utilisé étant le Kieselgel G de Merck additionné dans certains cas de 10 % de nitrate d'argent. Nous avons également utilisé des plaques toutes prêtes de gel de silice F_{254} Merck trempées dans certains cas dans une solution de nitrate d'argent (15 %) dissous dans un mélange alcool-éthylique-eau 60/25 et réactivées.

Par "extraction de la façon habituelle" il faut entendre une extraction à l'éther après dilution à l'eau, puis un ou plusieurs lavages par une base ou un acide dilués, suivis de rinçage à l'eau saturée de chlorure de sodium jusqu'à neutralité, séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation à sec.

Isolement du γ -gurjunène 4

On dilue l'oléorésine brute de Dipterocarpus dyeri, Pierre (280 g) avec de l'éther de pétrole (500 ml) et on filtre le précipité constitué essentiellement de diptérocarpol. On réduit le filtrat de moitié en évaporant une partie du solvant et on le chromatographie sur alumine (1000 g) :

- l'éther de pétrole élue un liquide légèrement coloré (190g) contenant les hydrocarbures sesquiterpéniques
- l'éther éthylique élue un mélange de triterpènes

On rechromatographie la fraction sesquiterpénique (190 g) sur acide silicique -10 % nitrate d'argent (400 g) :

- l'éther de pétrole élue une grande partie d'α-gurjunène pur (130 g)
- l'éther de pétrole - éther éthylique (8/2) élue un mélange (27 g) contenant tout le γ -gurjunène.

Après des chromatographies successives sur acide silicique -10 % nitrate d'argent on obtient le γ -gurjunène pur (9,2 g).

$[\alpha]_D$ = + 147° ($CHCl_3$)

n_D = 1,4990

IR (liquide pur) : ν (C=CH_2) 1640 cm^{-1} , δ (C=CH_2) 895 cm^{-1} , 2x895 cm^{-1}
ν (C=CH) 1660 cm^{-1} , δ (C=CH) 830 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : (CH_3-CH) 0,83 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; (CH_3-CH) 1,00ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; (CH_3-C=C) 1,70 ppm (s) ; (CH_2=C) 4,73 ppm (m) ; (CH=C) 5,36 ppm (m ; J_1 = 5,5 Hz , J_2 = 2,4 Hz , J_3 = 1,9 Hz)

M : $C_{15}H_{24}$ M = 204 M^+ = 204

Analyse : $C_{15}H_{24}$ (204,34) Calc. % C 88,16 H 11,84
Tr. 88,3 11,9

Deshydrogénation du γ -gurjunène 4

On chauffe ensemble le γ -gurjunène 4 (0,160 g) et le soufre (0,050 g) sous azote pendant 4 h à 180°C. On laisse refroidir, reprend par de l'éther de pétrole et filtre rapidement sur alumine (10 g). On suit le déplacement de la tranche bleue sur la colonne d'alumine et on sépare soigneusement les fractions incolores ou peu colorées des fractions fortement colorées. Le liquide visqueux, bleu foncé (0,043 g) est d'après la CCM et la CPV le S-gaïazulène 5 (pureté 80 %)

Trinitrobenzénate : F = 150°,5-151° (Litt. F = 151°,5)

RMN ($CDCl_3$) : 2 ($C\underline{H}_3$-CH-Az*) 1,35 ppm (d ; J = 6,5 Hz);
($C\underline{H}_3$-Az) 2,65 ppm (s) ; ($C\underline{H}_3$-Az) 2,80 ppm (s)

* Az = azulène

Hydrogénation sélective du γ-gurjunène 4

On dissout le γ-gurjunène (3 g) dans un mélange d'éthanol (75 ml) et de benzène (75 ml). On ajoute le catalyseur $(Ph_3P)_3RhCl$ (400 mg) qui colore la solution en orange en se dissolvant. Après deux heures et demie d'hydrogénation sous pression ordinaire la solution a absorbé la quantité d'hydrogène équivalant à une double liaison par molécule (340 ml). On évapore le solvant, réprend avec de l'éther de pétrole ; la plus grande partie du résidu du catalyseur est insoluble dans l'éther de pétrole. On filtre sur une colonne d'alumine (100 g). L'éther de pétrole élue le dihydro-γ-gurjunène 6 pur (2,8 g)

$[\alpha]_D$ = +43° ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν(C=CH) 1660 cm^{-1} ; δ(C=CH) 830 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,82 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,87 ppm (d ; J = 7 Hz) ; 2($C\underline{H}_3$-CH) 0,98 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}$=C) 5,50 ppm (m).

M : $C_{15}H_{26}$ M = 206 M^+ = 206

Hydroboration du γ-gurjunène 4 : glycol 7

Une solution de γ-gurjunène (3 g) dans le tétrahydrofuranne (8 ml) est traitée à froid par un courant d'azote sec contenant le diborane. Le diborane est préparé par action d'éthérate de trifluorure de bore (7 ml) sur du borohydrure de sodium (1 g) en solution dans le tétrahydrofuranne-anhydre (20 ml). On suit la réaction par CCM. Après 2h de réaction les organoboranes formés sont oxydés en ajoutant avec précaution de la soude 3N (8 ml) et de l'eau oxygénée 30 % (8 ml). On maintient le milieu réactionnel à une température de 40° pendant 1 h. On ajoute de l'éther éthylique (40 ml), on sépare la phase organique de la phase aqueuse en saturant de chlorure de sodium et on extrait de la manière habituelle. Le produit brut (3,5 g) est chromatographié sur alumine : - le mélange éther de pétrole-éther éthylique (5/5) élue le glycol 7 (1,7 g , non cristallisé) homogène en CCM

$[\alpha]_D$ = +2° ($CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$) : $\nu(OH_{associé})$ 3300 cm^{-1} ; $\nu(OH_{libre})$ 3600 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,85 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,8ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,00 ppm (d ; J = 6 Hz)

Tritylation du glycol 7 : éther tritylique 8

On dissout le glycol 7 (1,2 g) dans le benzène (10 ml). Par distillation azéotropique de quelques ml de solvant, on élimine les traces d'eau. On ajoute du chlorure de trityle (1,6 g) en solution dans la pyridine (20 ml) et on chauffe une nuit à 40°. On lave à l'eau, extrait au benzène puis à l'éther, lave à l'acide sulfurique dilué jusqu'à disparition de la pyridine puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur sulfate de sodium anhydre et évaporation du solvant on obtient un solide visqueux (2,5 g). Le brut est chromatographié sur alumine (100 g) :

- le benzène élue l'éther tritylique 8 (500 mg) qu'on recristallise dans le méthanol
- l'éther éthylique élue le triphénylcarbinol (900 mg)

Ether tritylique 8

F = 147-148°
IR ($CHCl_3$) : ν(OH) 3450 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : 2($C\underline{H}_3$-CH) 0,88 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,00 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_2$-O) 2,95 ppm (d ; J = 5 Hz) ; (CH-O) 3,86 ppm (m) ; 15 protons sur noyaux benzéniques entre 7 et 7,5 ppm.

Analyse : $C_{34}H_{42}O_2$ (482,68) Calc.% C 84,60 H 8,77
Tr. 84,25 8,6

Oxydation de l'éther tritylique 8 : cétone 9

On dissout l'éther tritylique 8 (0,150 g) dans la pyridine (2,5 ml). Cette solution est ajoutée à une suspension d'anhydride chromique (0,150 g) dans la pyridine (2,5 ml). Après une nuit à température ordinaire on extrait à l'éther éthylique, lave à l'acide sulfurique N puis à la soude N et on isole de la manière habituelle la cétone 9 (0,130 g) qu'on recristallise dans l'éther de pétrole.

F = 139-140° ; $[\alpha]_D$ = -51° ($CHCl_3$)

IR (CCl_4) : ν(C=O) 1690 cm^{-1}

RMN (CCl_4) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,80 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; 2 ($C\underline{H}_3$-CH) 0,90 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_2$-O) 2,82 ppm (d ; J = 6,5Hz) 15 protons sur noyaux benzéniques entre 7 et 7,5 ppm.

RMN (benzène) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,78 ppm (d ; J = 6 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,97ppm (d ; J = 5,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,05 ppm (d ; J = 6,5Hz) ($C\underline{H}_2$-O) 3,05 ppm (d ; J = 6,5 Hz)

Dichroïsme circulaire (dioxanne) : $\Delta\varepsilon_{300-301}$ = -1,55

Analyse : $C_{34}H_{40}O_2$ (480,66) Calc. % C 84,95 H 8,39
Tr. 85,3 8,55

Isomérisation de l'α-gurjunène 1 en milieu acide

On dissout l'α-gurjunène 1 (1,5 g) dans l'acide acétique 96% (30 ml) et on ajoute quelques cristaux d'acide p-toluènesulfonique (0,050 g). On chauffe à une température de 70° pendant 45 mn. Après extraction habituelle à l'éther éthylique, on obtient un liquide légèrement coloré (1,4 g) qu'on décolore facilement par filtration sur alumine. La CPV montre qu'il s'agit d'un mélange de deux isomères de l'α-gurjunène dans le rapport 3/2.

On chromatographie le brut précédent sur acide silicique imprégné de 10 % de nitrate d'argent (50 g) :

- l'éther de pétrole élue l'iso-α-gurjunène A 10 (0,48 g)
- le mélange éther de pétrole-éther éthylique (95/5) élue l'iso-α-gurjunène B 11 (0,43 g)

Iso-α-gurjunène A 10

$[\alpha]_D$ = +52° ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν(C=C) 1640 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : 4($C\underline{H}_3$-CH) 1,00 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}$=C) 5,58 ppm (s)

UV(EtOH) : λ_{max} = 255 nm (ε = 14900)

M : $C_{15}H_{24}$ M = 204 M^+ = 204

Analyse : $C_{15}H_{24}$ (204,34) Calc.% C 88,16 H 11,84
Tr. 87,9 11,9

Iso-α-gurjunène B 11

$[\alpha]_D$ = -89° ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν (C=C) 1630 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : 3($C\underline{H}_3$-CH) 0,98 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C=C) 1,70 ppm (s) ; ($C\underline{H}$=C) 5,95 ppm (s)

UV (EtOH) : λ_{max} = 250 nm (ε = 17000)

Isomérisation de l'α-gurjunène 1 en milieu acide (CH_3COOD)

On dissout l'α-gurjunène 1 (1,5 g) dans l'acide acétique deutérié (30 ml). L'acide acétique deutérié (CH_3COOD) 96 % est préparé par action de l'eau lourde (10 g) sur l'anhydride acétique pur (40,8 g) On ajoute l'acide p-toluènesulfonique (0,055 g) et on chauffe à 70° pendant 45 mn. Après extraction habituelle, on obtient un liquide légèrement coloré (1,4 g) constitué d'après la CPV des deux iso-α-gurjunènes A 10 et B 11 deutériés. Le liquide incolore (1,1g) obtenu après filtration sur alumine est chromatographié sur acide silicique -10 % nitrate d'argent :

- l'éther de pétrole élue l'iso-α-gurjunène A (D_2-4,13) (0,300 g)
- le mélange éther de pétrole-éther éthylique (98/2) élue l'iso-α-gurjunène B.

Iso-α-gurjunène A (D_2-4,13) 12

$[\alpha]_D$ = +52° ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν (C=C) 1640 cm^{-1} ; ν (C-D) 2280 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 1,03 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; 3($C\underline{H}_3$-C-D) 1,00 ppm(s) ; ($C\underline{H}$=C) 5,55 ppm (s)

M : $C_{15}H_{22}D_2$ M = 206 M^+ = 206

Déshydrogénation de l'iso-α-gurjunène A 10

On chauffe ensemble l'iso-α-gurjunène A 10 (0,140 g) et le soufre (0,050 g) sous azote pendant 3 h à 180°. Après extraction comme pour la déshydrogénation du γ-gurjunène on obtient un produit liquide bleu intense identifié, d'après les CCM et CPV, le spectre de RMN et son trinitrobenzénate (F = 149-150°) au S-gaïazulène 5.

Isomérisation de l'α-gurjunène 1 en γ-gurjunène 4

On dissout l'α-gurjunène 1 (6 g) dans l'acide acétique (100 ml) -acide p-toluènesulfonique (25 mg) et on chauffe à 50-60°C pendant une nuit. Après extraction habituelle et filtration sur alumine on obtient un liquide incolore (4 g) constitué d'après la CPV de trois hydrocarbures dont les iso-α-gurjunènes A 10 et B 11.

Des chromatographies successives sur acide silicique -10 % nitrate d'argent permettent de séparer les iso-α-gurjunènes A et B du troisième hydrocarbure, le γ-gurjunène 4

$[\alpha]_D$ = +127° ($CHCl_3$)

IR : identique au spectre du γ-gurjunène naturel

RMN : identique au spectre du γ-gurjunène naturel

Isomérisation de l' α-gurjunène 1 en γ-gurjunène 13 (CH_3COOD)

On dissout l'α-gurjunène 1 (3 g) dans l'acide acétique deutérié (50 ml, préparé comme précédemment). On ajoute de l'acide p-toluènesulfonique (0,050 g) et on chauffe à 50-60° pendant une nuit. Après extraction habituelle et filtration sur alumine on obtient un liquide incolore (2 g). Le brut précédent est chromatographié sur acide silicique - 10 % nitrate d'argent (70 g) :

- le mélange éther de pétrole-éther éthylique (99/1) élue d'abord de l'iso-α-gurjunène A deutérié impur puis le γ-gurjunène (D-4) 13 (0,30 g)

IR (liquide pur) : ν(C=C) 1640 cm^{-1}, 1660 cm^{-1} ; ν(C-D) 2300 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,83 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C-D) 1,00 ppm (s) ; ($C\underline{H}_3$-C=C) 1,71 ppm (s) ; ($C\underline{H}_2$=C) 4,73 ppm (m) ; ($C\underline{H}$=C) 5,36 ppm

M : $C_{15}H_{23}D$ M = 205 M^+ = 205

Traitement du gaïol 14 en milieu acide

On dissout le gaïol 14 (3 g) dans l'acide acétique (50 ml) acide p-toluènesulfonique (0,050 g) et on chauffe à une température de 90° pendant 15 h. Après extraction habituelle et filtration sur alumine on obtient un liquide incolore (2,3 g) contenant d'après la CPV deux hydrocarbures. On chromatographie le brut précédent sur acide silicique -10 % nitrate d'argent -(80 g) :

- l'éther de pétrole-éther éthylique (97/3) élue successivement le γ-gaïène 15 et le β-gaïène 16

γ-gaïène 15

$[\alpha]_D$ = -45° ($CHCl_3$)

Les spectres de RMN, IR, UV et de masse du γ-gaïène 15 sont identiques aux spectres correspondants de l'iso-α-gurjunène A 10

ß-gaïène 16

$[\alpha]_D = -45°$ ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν (C=C) 1670 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,98 ppm (d ; J = 6,5 Hz)
($C\underline{H}_3$-CH) 1,00 ppm (d ; J = 6,5 Hz)
2($C\underline{H}_3$-C=C) 1,62 ppm (s).

Isomérisation du γ -gurjunène 4 en milieu acide

On dissout le γ-gurjunène (0,500 g) dans l'acide acétique 96 % (10 ml) et on ajoute l'acide p-toluènesulfonique (0,010 g). On porte à une température de 85° pendant 4 h. Après extraction habituelle on obtient un produit liquide coloré (0,490 g). Une filtration sur alumine conduit à un mélange incolore (0,430 g) de deux produits A et B dans le rapport 3/2. D'après la CCM et la CPV, le produit A est l'iso-α-gurjunène A 10 et le produit B l'iso-α-gurjunène B 11. Des chromatographies successives sur acide silicique - 10 % nitrate d'argent permettent d'isoler l'iso-γ-gurjunène A identifié par ses spectres à l'iso-α-gurjunène A 10.

Isomérisation de l'α-gurjunène 1 par l'iode

On dissout l'α-gurjunène 1 (20 g) dans le xylène (200 ml). On ajoute de l'iode bisublimé (0,500 g) et on chauffe à 120-125° pendant 1 h. On laisse refroidir et on agite énergiquement avec du mercure ; après filtration et évaporation du solvant le liquide coloré est filtré sur alumine (150 g). On chromatographie le liquide incolore (15 g) ainsi obtenu sur acide silicique - 10 % nitrate d'argent (280 g):

- l'éther de pétrole élue un mélange d'α-gurjunène 1 et d'iso-α-gurjunène A 10 (8,75 g)
- le mélange éther de pétrole-éther éthylique (95/5) élue du γ-gurjunène 4 (5,3 g) pur en CPV.

$[\alpha]_D$ = + 133° ($CHCl_3$)

Spectres IR et de RMN identiques à ceux du produit naturel.

Epoxydation du dihydro-γ-gurjunène 6

Le dihydro-γ-gurjunène 6 (2,7 g) est dissous dans l'éther éthylique (15 ml). On ajoute une solution d'acide p-nitroperbenzoïque (2,7 g) dans l'éther éthylique (60 ml) et on laisse réagir pendant 5 h à température ordinaire. Après extraction habituelle, on obtient un liquide visqueux constitué d'après la CCM de deux époxydes dont un majeur. Des chromatographies successives sur alumine permettent d'isoler l'époxyde majeur 19 (1,5 g) et l'époxyde mineur 20 (0,14 g).

Epoxyde 19

Il est purifié par distillation sous vide

$[\alpha]_D$ = + 57° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,87 ppm (d , J = 6,5 Hz) ;
3($C\underline{H}_3$-CH) 0,95 ppm (d ; J = 6,5 Hz)
($C\underline{H}$-O) 3,12 ppm (s)

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc.% C 81,02 H 11,79
Tr 80,95 11,6

Epoxyde 20

Produit cristallisé purifié par sublimation F = 33-34°

$[\alpha]_D$ = +44° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,77 ppm (d ; J = 6,5 Hz)

($C\underline{H}_3$-CH) 0,95 ppm (d ; J = 6,5Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,01 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,03 ppm (d ; J = 6,5 Hz); ($C\underline{H}$-O) 3,00 ppm (d;J=4Hz)

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc. % C 81,02 H 11,79
Tr. 80,8 11,7

Réduction de l'époxyde 19 : alcool 21

On dissout l'époxyde 19 (1,5 g) dans le tétrahydrofuranne anhydre (20 ml). On ajoute un excès d'hydrure de lithium et d'aluminium et on porte à reflux pendant 2 h en suivant le degré d'avancement de la réaction par CCM. Après destruction de l'excès d'hydrure de lithium et d'aluminium par l'acétate d'éthyle, le méthanol et l'eau on filtre et extrait de la manière habituelle l'alcool 21 brut (1,5 g). Deux chromatographies successives sur alumine permettent d'isoler l'alcool 21 (1,24 g) qu'on purifie par distillation sous vide

$[\alpha]_D$ = +18° ($CHCl_3$)

IR($CHCl_3$) : ν ($O\text{-}H_{libre}$) 3580 cm^{-1} ; $\nu(OH_{associé})$ 3420 cm^{-1}

RMN($CDCl_3$): 2($C\underline{H}_3$-CH) 0,83 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ($C\underline{H}_3$-CH) 0,92 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,00 ppm (d ; J = 6 Hz)

Analyse : $C_{15}H_{28}O$ (224,27) Calc. % C 80,29 H 12,59
Tr. 80,6 12,5

Déshydratation de l'alcool 21

On ajoute à une solution d'éther de pétrole (25 ml), de pyridine anhydre (4 ml) et de chlorure de thionyle (2 ml) une solution d'alcool 21 (1 g) dans l'éther de pétrole (15 ml). On laisse réagir à température ordinaire pendant 30 mn. On ajoute une solution aqueuse de potasse 5 M (≈ 30 ml), décante, lave la phase aqueuse à l'éther de pétrole et filtre, après évaporation partielle, les phases organiques sur alumine (50 g) :

- l'éther de pétrole élue un mélange d'hydrocarbures (0,79 g) constitué d'après la CPV de deux produits dans le rapport 3/1. On chromatographie le mélange d'hydrocarbures sur acide silicique -10 % nitrate d'argent (50 g) :

- l'éther de pétrole élue le dihydrosesquiterpène 23 (0,17 g)
- le mélange éther de pétrole-éther éthylique (9/1) élue le dihydrosesquiterpène 22 (0,60g)

Hydrocarbure 23

$[\alpha]_D$ = +22° ($CHCl_3$)

IR($CHCl_3$) : ν(C=C) 1640 cm^{-1}

RMN($CDCl_3$) : 2($C\underline{H}_3$-CH) 0,87 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,92 ppm (d ; J = 6 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C=C) 1,6 ppm (s)

M : $C_{15}H_{26}$ M = 206 M^+ = 206

Hydrocarbure 22

$[\alpha]_D$ = + 19° ($CHCl_3$)

IR (liquide pur) : ν(C=C) 1650 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,85 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,88 ppm (d ; J = 7 Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,97 ppm (d ; J=7Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,03 ppm (d ; J = 7 Hz)

M : $C_{15}H_{26}$ M = 206 M^+ = 206

Traitement du dihydrosesquiterpène 22 en milieu acide

On dissout l'hydrocarbure 22 (0,150 g) dans l'acide acétique à 95 %. On ajoute quelques cristaux d'acide p-toluène sulfonique et on chauffe à 60° pendant 2 h. Après extraction habituelle on isole le produit de départ 22.

Epoxydation de l'hydrocarbure 22

On dissout l'hydrocarbure monoéthylénique 22 (0,300 g) dans l'éther éthylique (5 ml) et on ajoute une solution d'acide p-nitroperbenzoïque (0,300 g) dans l'éther éthylique (10 ml). Après 2 h de réaction à température ordinaire on extrait de la manière

habituelle. Le mélange (0,300 g) obtenu est constitué d'après la CCM des deux époxydes épimères. On chromatographie le mélange précédent sur alumine (20 g) :

- l'éther de pétrole élue l'époxyde 24a (0,100 g)
- l'éther éthylique élue l'époxyde 24b (0,160 g).

Des échantillons analytiques sont préparés par distillation sous vide.

Epoxyde 24a (cristallisé à t < 0°)

$[\alpha]_D$ = + 23° ($CHCl_3$)

RMN($CDCl_3$) : (CH_3-CH) 0,82 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; (CH_3-CH) 0,83 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ; (CH_3-CH) 0,96 ppm (d ; J = 6 Hz) ; (CH_3-CH) 1,05 ppm (d ; J=6,5Hz)

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc.% C 81,02 H 11,70
Tr. 80,9 11,6

Epoxyde 24a (cristallisé à t < 20°)

$[\alpha]_D$: -18° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : (CH_3-CH) 0,82 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ;
(CH_3-CH) 0,85 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ;
(CH_3-CH) 0,96 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ;
(CH_3-CH) 1,08 ppm (d ; J = 6 Hz)

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc. % C 81,02 H 11,70
Tr. 81,2 11,7

Epoxydation de l'hydrocarbure 23 : époxyde 25

On dissout l'hydrocarbure 23 (0,140 g) dans l'éther éthylique (5 ml) et on ajoute une solution d'acide p-nitroperbenzoïque (0,150 g) dans l'éther éthylique (5 ml). On laisse réagir à température ordinaire pendant 2 h et on extrait de la manière habituelle un produit majeur (0,130 g) accompagné d'après la CCM d'un produit mineur non identifié. Des chromatographies successives sur alumine permettent d'isoler l'époxyde majeur 25 pur.

$[\alpha]_D$ = +38° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,85 ppm (d ; J = 6 Hz) ;
2($C\underline{H}_3$-CH) 0,88 ppm (d ; J = 6,5 Hz) ;
($C\underline{H}_3$-C-O) 1,36 ppm (s)

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc. % C 81,02 H 11,79
Tr. 80,9 11,7

-o-o-o-o-o-

APPENDICE

Analyse du spectre de RMN du γ-gurjunène (Figure 2)

Nous sommes maintenant en mesure de compléter l'analyse du spectre de RMN du γ-gurjunène en expliquant la complexité du multiplet centré à δ = 5,35 d'une part, en attribuant à chaque méthyle secondaire son doublet d'autre part.

Le multiplet complexe centré à δ = 5,35 dû au proton en C-6 résulte des couplages avec le proton en C-7 (5,5 Hz) et avec ceux en C-1 et C-4 (1,9 Hz et 2,4 Hz).

En comparant le spectre de RMN du γ-gurjunène 4 avec celui du 4-D γ-gurjunène 13 nous remarquons que le doublet centré à δ = 1 dans le premier est remplacé par un singulet dans le second. Le doublet centré à δ = 1 est par conséquent dû au méthyle en C-4, le doublet à δ = 0,83 au méthyle en C-10.

BIBLIOGRAPHIE

(1) N.G. BISSET, M.A. DIAZ et G. OURISSON, Phytochem., 1966, 5, 855.

(2) N.G. BISSET, M.A. DIAZ, C. EHRET, G. OURISSON , M. PALMADE, F.PATIL P. PESNELLE et J. STREITH, Phytochem., 1966, 5, 865.

(3) N.G. BISSET, M.A. DIAZ, C. EHRET et G. OURISSON, Phytochem., 1967 6, 1395.

(4) a - M. PALMADE, Thèse, Strasbourg 1959.
b - M. PALMADE, P. PESNELLE, J. STREITH et G.OURISSON, Bull.Soc. Chim., 1963, p. 1950.

(5) J. STREITH, P. PESNELLE et G. OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1963, p. 518.

(6) a - P. PESNELLE, Thèse Strasbourg, 1965
b - M.A.DIAZ-PARRA, Thèse Strasbourg, 1967
c - B. TRIVEDI, O. MOTL, J. SMOLIKOVA et F. SORM, Tetrahedron Letters, 1964, p. 1197,
d - H. HIKINO, K. AOTA et T. TAKEMOTO, Chem.Pharm.Bull.(Japon), 1965, 13, 628.

(7) J.F. BIELLMANN, Bull.Soc.Chim., 1967, p. 3459.

(8) G. BÜCHI, S.W. CHOW, T. MATSUURA, T.L. POPPER, J.J.RENNHARD et M. SCHACH von WITTENAU, Tetrahedron Letters, 1959, 6, 14.

(9) T.M. JACOB, P.A. VATAKENCHERRY et SUKH DEV, Tetrahedron, 1964, 20, 2821.

(10) J.F. YOUNG, J.A. OSBORN, F.H. JARDINE et G. WILKINSON, Chem.Comm., 1965, p. 131.

(11) a - A.J. BIRCH et K.A.M. WALKER, J.Chem.Soc., 1966, p. 1894
b - J.F. BIELLMANN et H. LIESENFELT, Bull.Soc.Chim., 1966,p;4029.

(12) H.C. BROWN, Hydroboration, W.A.BENJAMIN INC., New-York, 1962.

(13) A. RASSAT et G.OURISSON, Bull.Soc.Chim., 1959, p. 1133.

(14) W. TREIBS et D. MERCKEL, Ann.Chem., 1958, 617, 129.

(15) R.B. BATES et A.C. SLAGEL, Chem.and Ind., 1962, p. 1715.

(16) H. MINATO, Tetrahedron, 1962, 18, 365.

(17) A. YOSHIKOSHI, M. KITADANI et KITAHARA, Tetrahedron, 1967, p.1175.

(18) M. KARPLUS, J.amer.Chem.Soc., 1963, 85, 2870.

(19) a - J. LEVISALLES et H. RUDLER, Bull.Soc.Chim., 1967, p. 2059
b - V. OHTA et Y. HIROSE, Tetrahedron Letters, 1967, p. 2073.

C H A P I T R E I I

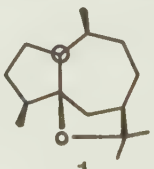
OXYDATION DU GAÏOL PAR LE TETRACETATE DE PLOMB

STRUCTURE DU GAÏOXYDE

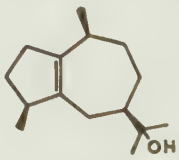
OXYDATION DU GAÏOL PAR LE TETRACETATE DE PLOMB

STRUCTURE DU GAÏOXYDE

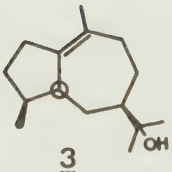
Le gaïoxyde 1 a été isolé par Bates et Slagel de l'essence de bois de gaïac (Bulnesia sarmienti Lor.)(1). Il ne constitue qu'un produit mineur (2 %) de cette essence, qui renferme 33 % de gaïol 2 (2) et 45 % de bulnésol 3 (3). En traitant le gaïol en milieu acide Bates et Slagel ont obtenu un oxyde gaïanique cyclique identifié au gaïoxyde naturel et pour lequel ils ont proposé, sur la base des propriétés spectrales, les deux structures 1 et 4. Une série d'arguments militent en faveur de la première de ces structures (1,4) mais on ne peut pas les considérer comme vraiment contraignants. Récemment, en s'appuyant sur les conclusions d'une étude structurale du liguloxyde 5, Minato et coll. ont cru pouvoir exclure la structure 1 pour le gaïoxyde (5)*



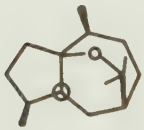
1



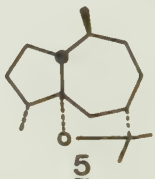
2



3



4



5

* voir appendice p. 75

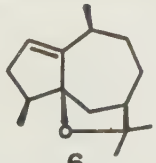
La grande stabilité du gaïoxyde vis-à-vis des réactifs chimiques rend son étude structurale directe difficile. Par contre, l'oxydation du gaïol 2 par le tétracétate de plomb nous a permis d'obtenir le déhydro-1,2 gaïoxyde 6 et de démontrer la structure 1 pour le gaïoxyde.

OXYDATION DU GAÏOL PAR LE TETRACETATE DE PLOMB

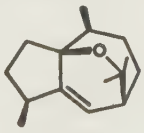
Sous l'action du tétracétate de plomb dans le benzène bouillant, en présence de carbonate de calcium, le gaïol 2 se cyclise, avec un rendement de 50 %, en un oxyde éthylénique 6 homogène en CCM et CPV et qui par époxydation conduit au seul époxyde 7.

Structure de l'oxyde éthylénique 6

C'est un produit visqueux qui cristallise entre 0 et -10°C. Le spectre infra-rouge, dépourvu de bandes d'adsorption dans la région des hydroxyles, suggère l'existence d'une double liaison trisubstituée [ν(C=C) 1640 cm^{-1} ; δ(C-H) 825 cm^{-1}]. Cela est confirmé par le spectre de RMN [δ = 5,45 ppm (1H,m)] qui révèle en outre la présence de deux méthyles secondaires et de deux méthyles tertiaires situés sur un atome de carbone portant un atome d'oxygène. Les formules 6 et 8 sont compatibles avec les données spectrales précédentes.

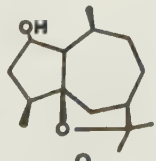


6

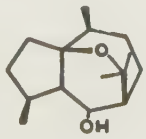


8

L'hydroboration de l'oxyde insaturé, suivie d'une oxydation par l'eau oxygénée alcaline, permet l'hydratation "anti-markownikovienne" de sa double liaison trisubstituée. Les structures 9 et 10 sont en accord avec les propriétés spectrales de l'alcool ainsi obtenu. [IR : 3420, 3600 cm^{-1} ; RMN : (CH-O) 4,20 ppm (1H,m)] .



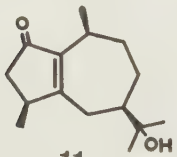
9



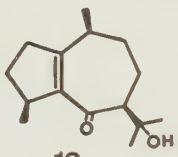
10

L'oxydation chromique de l'alcool précédent, accompagnée d'une β-élimination, fournit une cétone α,β-éthylénique. Le spectre infrarouge présente à 1690 et 1640 cm^{-1} deux bandes intenses caractéristiques d'une cyclopenténone conjuguée (6) et à 3600, 3420 cm^{-1} une absorption due à un groupement hydroxyle. Ceci démontre la structure 9 pour l'alcool précédent et la structure 11 pour son produit d'oxydation car la cyclohepténone 12 qui dériverait de l'alcool 10 devrait absorber à 1640, 1600 cm^{-1} (7).

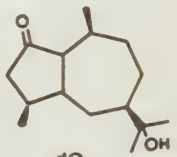
L'hydrogénation catalytique (Pd/c, EtOH) de la cétone insaturée 11 fournit une cyclopentanone 13 absorbant à 1735 cm^{-1} dans l'infra-rouge (8).



11



12

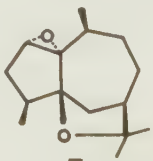


13

Le produit d'oxydation du gaïol par le tétracétate de plomb est par conséquent l'oxyde insaturé représenté par la formule 6.

Structure de l'époxyde 7

L'époxydation de l'oxyde allylique 6 par l'acide para-nitroperbenzoïque conduit quantitativement à un seul époxyde. L'examen des modèles moléculaires montre que le côté α de la double liaison est légèrement plus dégagé que le côté β. On a par ailleurs observé dans de nombreux cas (9) qu'un substituant attracteur d'électrons en position allylique défavorise l'approche cis du peracide et rend la réaction d'époxydation plus sensible à l'encombrement stérique. Ceci nous permet de proposer la configuration α pour l'époxyde 7.

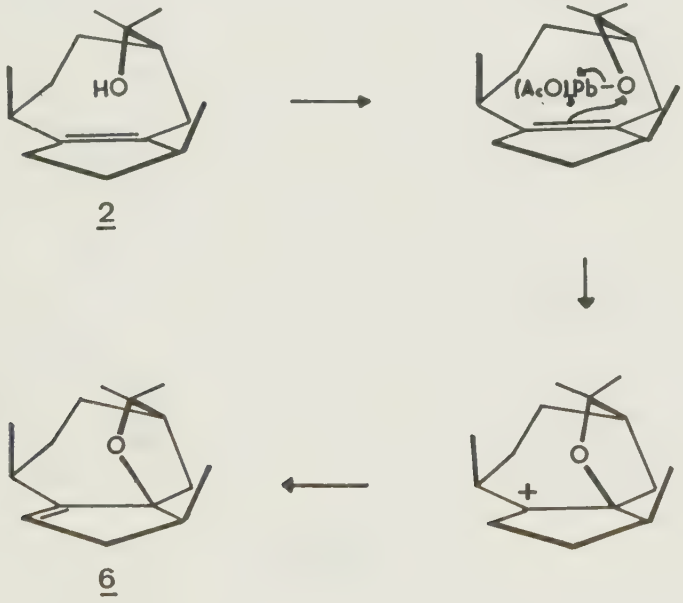


7

Mécanisme de la réaction d'oxydation du gaïol par le tétracétate de plomb.

Le tétracétate de plomb pouvant, dans un premier temps, réagir soit avec la fonction alcool (10) soit avec la double liaison (11), nous devons envisager deux mécanismes pour cette réaction (12).

- Le tétracétate de plomb peut réagir facilement avec une fonction alcool pour former un ester dans lequel l'oxygène lié au plomb est fortement appauvri en électrons (12). On peut ainsi envisager le mécanisme représenté par le tableau I. Mais ce mécanisme est peu probable en raison de l'encombrement stérique qui empêche l'oxygène activé par le plomb d'arriver à proximité de la double liaison.



2 6

TABLEAU I

- Par contre, la face α de la double liaison étant plus dégagée, l'attaque de cette dernière par le tétracétate de plomb suivie d'une substitution nucléophile interne semble être un mécanisme plus probable (12)(Tableau II).

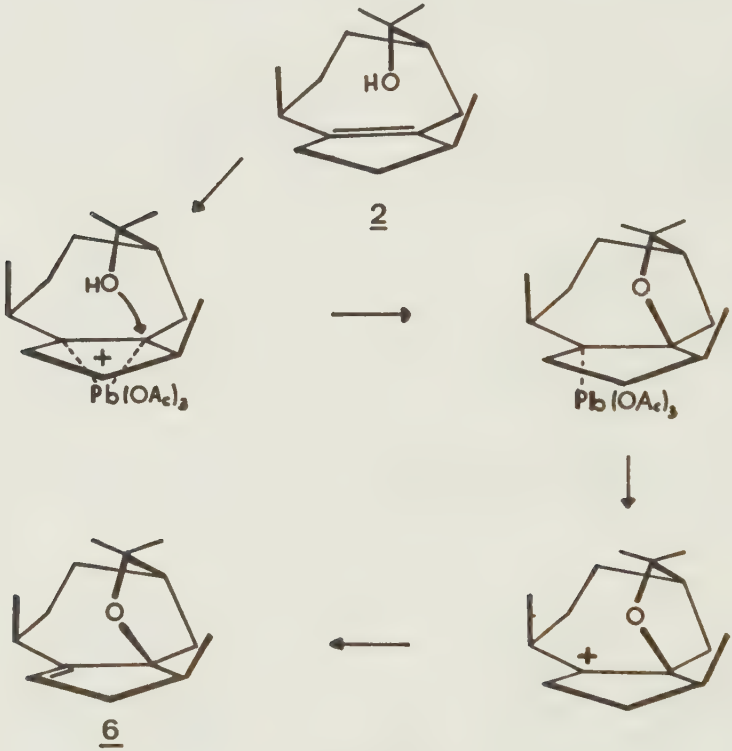


TABLEAU II

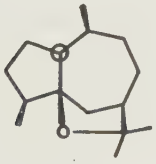
STRUCTURE DU GAÏOXYDE

L'hydrogénation catalytique (Pt/C, AcOEt) de l'oxyde éthylénique 6 donne un mélange de deux oxydes épimères dans le rapport 9/1. L'examen des modèles moléculaires montre que les deux côtés de la double liaison sont dégagés. Après une chromatographie fine sur acide silicique nous avons obtenu un mélange, enrichi en produit mineur (25%), dont les constituants ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative. Le produit mineur $[\alpha]_D = -36°$, homogène en CPV

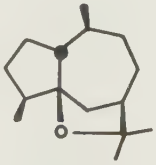
et CCM, a été identifié au gaïoxyde naturel par ses constantes physiques ($[\alpha]_D$, IR, RMN) et par comparaison, en CPV et CCM, avec un échantillon authentique obtenu facilement à partir du gaïol 2 en milieu acide (1, 13).

Ceci exclut la structure 4 (1) et établit la structure et la configuration (sauf en C-1) représentées par la formule 1, pour le gaïoxyde.

Si l'addition intramoléculaire du groupe alcool et d'un proton sur la double liaison du gaïol est bien trans lors de la formation acido-catalysée du gaïoxyde, ce dernier peut être représenté par la formule 1, l'épi-1 gaïoxyde par la formule 14 (1,4).



1



14

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES : cf. chapitre I

Oxydation du gaïol 2 par le tétracétate de plomb : oxyde insaturé 6

On chauffe à reflux, pendant 1 h, en agitant magnétiquement, un mélange de tétracétate de plomb (45 g) préalablement débarassé de son excès d'acide acétique par chauffage sous vide, de carbonate de calcium (20 g) séché à l'étuve, et de benzène anhydre (300 ml). Après refroidissement on ajoute le gaïol 2 (10 g) et on porte à reflux pendant 4 h. L'excès de tétracétate de plomb est décomposé par addition d'éthylène glycol, suivie d'un chauffage de 15 mn. On filtre le précipité blanc formé et on extrait de la manière habituelle un mélange (10 g) composé d'après la CCM de gaïol et d'un produit moins polaire. On chromatographie ce mélange sur alumine (400 g) :

- l'éther de pétrole élue l'oxyde insaturé 6 (5 g)
- l'éther éthylique élue le gaïol 2 (4 g)

L'oxyde 6 est purifié par distillation sous vide.

$[\alpha]_D = -40°$ ($CHCl_3$)

IR ($CHCl_3$) : ν(C=C) 1640 cm^{-1} ; δ(C-H) 825 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($\underline{CH_3}$-CH) 1,07 ppm (d ; J = 7Hz) ; ($\underline{CH_3}$-CH) 1,13 ppm (d ; J=6Hz) ; ($\underline{CH_3}$-C) 1,17 ppm (s) ; ($\underline{CH_3}$-C) 1,33 ppm (s) ; (-$\underline{CH}$=C) 5,45 ppm (m).

Analyse : $C_{15}H_{24}O$ (220,34) Calc.% C 81,76 H 10,98
Tr. 81,5 10,8

Epoxydation de l'oxyde insaturé 6 : époxyde 7

On dissout le produit 6 (1 g) dans l'éther éthylique (20 ml) et on ajoute une solution d'acide p-nitroperbenzoïque (1 g) dans l'éther éthylique (20 ml). On laisse réagir à température ordinaire pendant

3 h et on extrait de la manière habituelle l'époxyde 7 (1,06 g) qui est purifié par distillation.

$[\alpha]_D$ = -39° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,91 ppm (d ; J = 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,93 Hz (d ; 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,15 ppm (s) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,38 ppm (s) ; (-C$\underline{H}$-O) 3,50 ppm (s).

Analyse : $C_{15}H_{24}O_2$ (236,34) Calc. % C 76,22 H 10,24
Tr. 76,2 10,2

Hydroboration de l'oxyde insaturé 6 : alcool 9

On dissout l'oxyde 6 (2 g) dans le tétrahydrofuranne (20 ml) et on ajoute une solution saturée de diborane dans le tétrahydrofuranne (20 ml). Cette dernière solution est obtenue en faisant barboter dans du tétrahydrofuranne refroidi à -60° un courant de diborane obtenu par l'action de BF_3-éthérate sur le borohydrure de sodium en suspension dans le tétrahydrofuranne. Après 5 h de réaction, à température ordinaire, les organoboranes formés sont oxydés en ajoutant avec précaution de la soude 3N (10 ml) et de l'eau oxygénée 30 % (10 ml). On maintient le milieu réactionnel à une température de 40° pendant 1 h. On ajoute de l'éther éthylique (50 ml), on sépare la phase organique de la phase aqueuse en saturant de chlorure de sodium et on extrait de la manière habituelle. Le produit brut (2,2 g) est chromatographié sur alumine (100 g) :

- l'éther de pétrole-éther éthylique (5/5) élue l'alcool 9 pur (2 g) qu'on sublime deux fois. F = 93-95°

$[\alpha]_D$ = +21° ($CHCl_3$)

IR($CHCl_3$) : ν ($OH_{associé}$) 3420 cm^{-1} ; ν (OH_{libre}) 3600 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,87 ppm (d ; J = 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 1,10 ppm (d; J = 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,11 ppm (s) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,31 ppm (s) ; (C$\underline{H}$-O) 4,20 ppm (m).

Analyse : $C_{15}H_{26}O_2$ (238, 36) Calc. % C 75,58 H 11,00
Tr. 75,6 10,95

Oxydation de l'alcool 9 : cyclopenténone 11

On dissout l'alcool 9 (0,45 g) dans l'éther éthylique (22 ml) et on ajoute, à température ordinaire, une solution d'anhydride chromique (1,2 g) dans l'acide sulfurique dilué (H_2SO_4 : 1 ml - H_2O : 16 ml). Après 3 h de réaction on extrait de la manière habituelle la cyclopenténone 11 cristallisée (0,43 g) qu'on purifie par sublimation.

F = 70-72°

$[\alpha]_D$ = -51° ($CHCl_3$)

IR (CCl_4) : $\nu(OH_{libre})$ 3600 cm^{-1} ; $\nu(OH_{associé})$ 3420 cm^{-1} : ν(C=O) 1690 cm^{-1}, intense ; ν(C=C) 1640 cm^{-1}, intense

RMN($CDCl_3$) : (CH_3-CH) 0,98 ppm (d ; J = 7 Hz) ; (CH_3-CH) 1,13 ppm (d ; J = 7Hz) ; (CH_3-C) 1,18 ppm (s) ; (CH_3-C) 1,24 ppm (s).

UV (EtOH) : λmax = 241nm (ε = 8500)

Analyse : $C_{15}H_{24}O_2$ (236, 34) Calc. % C 76,22 H 10,24
Tr. 75,95 10,2

Hydrogénation de la cyclopenténone 11 : cyclopentanone 13

La cyclopenténone 11 (0,14 g) en solution dans l'alcool éthylique (4 ml) est hydrogénée en présence de Pd (10 %) /C. On contrôle l'évolution de la réaction en CCM. Lorsqu'il n'y a plus de produit de départ, on filtre le catalyseur et évapore le solvant. La cyclopentanone 13 (0,12 g) ainsi obtenue est purifiée par chromatographie sur alumine et distillée deux fois sous vide.

IR (CCl_4) : $\nu(OH_{libre})$ 3600 cm^{-1} ; $\nu(OH_{associé})$ 3480 cm^{-1} ; ν(C=O) 1735 cm^{-1}

Analyse : $C_{15}H_{26}O_2$ (238,36) Calc. % C 75,58 H 11,00
Tr. 75,5 11,1

Préparation du gaïoxyde 1

On dissout le gaïol 2 (10 g) dans l'acide acétique 96 % et on ajoute avec précaution l'acide perchlorique (12 ml). Après 6 h de réaction à température ordinaire, on dilue à l'eau et on extrait de la manière habituelle un mélange fortement coloré (10 g) qu'on chromatographie sur alumine (800 g) :

- l'éther de pétrole élue d'abord un mélange complexe d'hydrocarbures (4 g), puis le gaïoxyde 1 (4,6 g) qu'on décolore par distillation sous vide.

$[\alpha]_D$ = - 36° ($CHCl_3$)

RMN ($CDCl_3$) : 2(CH_3-CH) 1,03 ; 0,92 ppm (6H,d) ; (CH_3-C) 1,15 ppm (s) ; (CH_3-C) 1,30 ppm (s) . (spectre identique au spectre du produit naturel)

(benzène): (CH_3-CH) 0,90 ppm (d ; J = 5Hz) ; (CH_3-CH) 1,13 ppm (d ; J = 5,5 Hz) ; (CH_3-C) 1,11 ppm (s) ; (CH_3-C) 1,19 ppm (s).

Hydrogénation de l'oxyde éthylénique 6

L'oxyde éthylénique 6 (1 g) en solution dans l'acétate d'éthyle (20 ml) est hydrogéné en présence de Pt (10 %)/C. On contrôle l'évolution de la réaction en CCM. Lorsqu'il n'y a plus de produit de départ, on filtre le catalyseur et évapore le solvant. Le liquide ainsi obtenu est, d'après la CPV, un mélange de gaïoxyde (10 %) et d'épigaïoxyde (90 %) qu'on chromatographie sur gel de silice (80 g) :

- l'éther de pétrole-éther éthylique (95/5) élue d'abord l'épigaïoxyde pur (500 mg) puis un mélange de gaïoxyde et d'épigaïoxyde (1/3) (300 mg).

Par chromatographie en phase gazeuse préparative (SE 30 15 % 160°) on isole :

- le gaïoxyde (56 mg) identifié par ses constantes physiques $[\alpha]_D$, IR, RMN et par comparaison, en CCM et CPV, avec un échantillon authentique

- l'épigaïoxyde (176 mg).

Epigaïoxyde 14 :

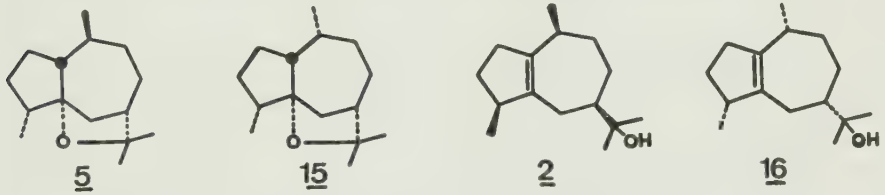
$[\alpha]_D$ = -55° ($CHCl_3$)

RMN($CDCl_3$) : ($C\underline{H}_3$-CH) 0,92 ppm (d, J = 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-CH) 0,92 ppm (d, J = 6Hz) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,15 ppm (s) ; ($C\underline{H}_3$-C) 1,34 ppm (s).

Analyse : $C_{15}H_{26}O$ (222,36) Calc. % C 81,02 H 11,79
Tr. 81,05 12,0

APPENDICE

Le liguloxyde 5 a été isolé de Ligularia fisheri T. par Minato et coll. Sur la base des propriétés spectrales, d'une déshydrogénation en S-gaïazulène et d'une étude chimique, ces auteurs ont proposé la structure 5 pour ce sesquiterpène et ont préparé l'épi-10 liguloxyde 15 (5) qui,bien que devant être l'énantiomère du gaïoxyde 1 ou de l'épi-1 gaïoxyde, a des spectres IR et de RMN différents.



5 15 2 16

Les configurations attribuées aux oxydes 5 et 15 résultent d'une corrélation antipodienne entre l'épi-10 liguloxyde 15 et le gaïol 2. En traitant l'épi-10 liguloxyde par le trifluorure de bore dans l'anhydride acétique, en présence d'iodure de lithium (14), les auteurs japonais ont isolé après hydrolyse l'énantio-gaïol 16. Mais dans ces conditions une épimérisation en C-4 est possible (tableau III) et pourrait expliquer pourquoi l'épi-10 liguloxyde 15 n'est pas l'énantiomère du gaïoxyde ou de l'épi-1 gaïoxyde.

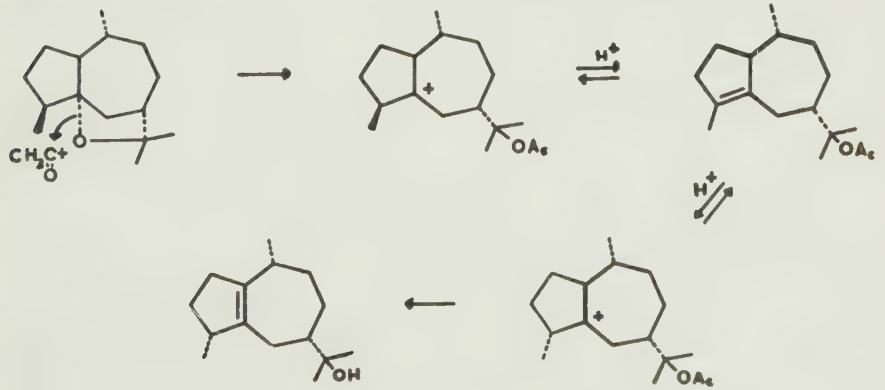


Tableau III

Nous ne pensons pas que le travail de nos collègues japonais soit pour l'instant contraignant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.B. BATES et R.C. SLAGEL, Chem. and Ind., 1962, p. 1715.

(2) K. TAKEDA, H. MINATO, T. TERASAVA et C. YANAIHARA, Chem.pharm. Bull.,(Jap.), 1965, 13, 942.

(3) L. DOLEJS, A. MIRONOV et F. SORM, Coll.czech. chem.Comm., 1961, 26, 1015.

(4) P. LEDOUX, B.P. VATERLAUS et G. CHIURDOGLU, Bull.Soc.Chim.belges, 1966, 75, 551.

(5) H. ISHII, T. TOZYO et H. MINATO, Chem.Comm., 1968, p.106.

(6) J.B. HENDRICKSON et R. REES, Chem. and Ind., 1962, p. 1424.

(7) K. TAKEDA et H. MINATO, Chem.pharm.Bull.(Jap.), 1961,9,619.

(8) V.H. KAPADIA, V.G. NAIK, M.S. WADIA et SUKH DEV, Tetrahedron Letters, 1967, p. 4661.

(9) H.B. HENBEST et R.A.L. WILSON, J.Chem.Soc., 1957, p. 1958.

(10) J. KALVODA et K. HEUSLER, Chem.and Ind., 1963, p. 1431.

(11) R. CRIEGEE, Angew.Chem., 1958, 70, 173.

(12) R.M. MORIARTY et K. KAPADIA , Tetrahedron Letters, 1964, 1165.

(13) M.V. KADIVAL, M.S.R. NAIR et S.C. BHATTACHARYYA, Tetrahedron, 1967,23, 1241.

(14) R.D. YOUSSEFYEH et Y. MAZUR, Tetrahedron Letters, 1962,p.1287.

D E U X I E M E P A R T I E

ETUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTEROCARPACEES

I N T R O D U C T I O N

CONSTITUANTS DU GENRE *DOONA* THW *

* L'étude du genre *Doona* THW. a été réalisée par M.A. DIAZ-PARRA. Nous avons inclu ce travail parce-qu'il comporte une introduction valable pour les chapitres suivants.

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—I.

INTRODUCTION GÉNÉRALE. CONSTITUANTS DU GENRE *DOONA* THW.

MIGUEL ANGEL DIAZ et GUY OURISSON

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France*

NORMAN G. BISSET

Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-Sur-Yvette, France

(*Received* 2 *February* 1966)

Résumé—Nous présentons le cadre général d'une étude des polyterpènes de différents genres de Diptérocarpacées. Cinq espèces du genre cingalais *Doona* Thw. sont étudiées (sur une douzaine); elles sont indiscernables par les méthodes utilisées, qui ont permis de caractériser les sesquiterpènes et triterpènes suivants: humulène, β-élémène, caryophyllène, copaène, β-amyrine, ψ-taraxastérol, dammarènediol-I, hydroxydammarénone-I, acide ursolique, et enfin un sesquiterpène et un triterpène de structure inconnue.

Abstract—We outline the objectives and the scope of a study of various genera of Dipterocarpaceae, based on the composition of their resins. We then describe our investigation of the Ceylonese genus *Doona* Thw.; five species out of the dozen known are found to contain the same set of sesqui- and triterpenes: humulene, β-elemene, caryophyllene, copaene, β-amyrin, ψ-taraxasterol, dammarenediol-I, hydroxydammarenone-I, ursolic acid, and two unknown compounds, a sesquiterpene and a triterpene.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

LA FAMILLE des Diptérocarpacées[1] comprend environ 550 espèces d'arbres généralement de grande taille, répartis de l'Afrique Occidentale à la Chine du Sud et à la Nouvelle-Guinée. Cette famille est divisée en deux sous-familles. La première, celle des Monotoïdées, comprend seulement les deux genres africains *Monotes* A.DC. et *Marquesia* Gilg, dont moins d'une trentaine d'espèces sont connues. Ces deux genres diffèrent du reste de la famille par l'absence de canaux à résine.† Nous n'en parlerons plus dans notre étude des Diptérocarpacées, qui est par conséquent limitée à la seconde sous-famille, celle des Diptérocarpoïdées. Celle-ci présente en effet une importance tout à fait remarquable de beaucoup de points de vue.

Les Diptérocarpoïdées, avec une quinzaine de genres et plus de 500 espèces, sont réparties des Seychelles et de l'île Mauriceà la Chine du Sud, aux Philippines, à la Nouvelle-Guinée et à l'archipel de la Louisiade plus à l'Est, mais elles abondent surtout dans la région indo-malaise, où le centre de distribution est l'île de Bornéo, avec plus de 280 espèces connues. Toutes les espèces de cette sous-famille contiennent des résines.

* Laboratoire Associé du CNRS.

† Une étude préliminaire des constituants du bois de *Monotes kerstingii* Gilg n'a permis de retrouver *aucun* des produits isolés des Diptérocarpoïdées (P. PESNELLE, résultats inédits).

[1a] A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien*, 12e Ed., Vol. 2. Gebr. Borntraeger, Berlin (1964).

[1b] G. H. S. WOOD et W. MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

[1c] P. S. ASHTON, *Grdn's Bull., Singapore* **20**, 229 (1963).

[1d] P. S. ASHTON, *Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State*. OUP, London (1964).

Dans toute la région malaise et dans une grande partie de la péninsule indo-chinoise, ces arbres sont caractéristiques de vastes surfaces de forêt, surtout au-dessous de 700 m d'altitude; quelques espèces poussent jusqu'à 2000 m d'altitude. L'importance économique de l'exploitation de la "forêt à Diptérocarpées" est considérable. On en tire de grandes quantités de bois de construction et de menuiserie, qui constituent l'une des principales exportations des pays producteurs. Leurs résines, liquides (baumes de gurjun, huile de dau, minyak keruing) ou dures (damars), sont utilisées dans les industries des peintures, vernis et linoléums, et en parfumerie: les graines de quelques espèces de *Shorea* (noix d'illipe), cultivées à Sarawak et dans la partie indonésienne de Bornéo, fournissent une graisse utilisée dans la fabrication du chocolat.

Les Diptérocarpoïdées sont généralement de grands arbres, atteignant jusqu'à 75 mètres; leurs troncs présentent souvent des contreforts. Leurs fruits ailés sont très caractéristiques, comme le rappelle le nom de la famille. La constitution d'échantillons d'herbier valables se heurte à des difficultés considérables. En effet, la floraison est très irrégulière, et les organes végétatifs peuvent être difficilement récoltés en raison de la hauteur des fûts. Les feuilles cueillies sur de jeunes arbres sont par ailleurs souvent très différentes de celles des arbres adultes. Les herbiers anciens, qui ne renferment souvent que de tels échantillons, et des fruits et des feuilles récoltés au sol, abondent en espèces surnuméraires que l'on a plus tard reconnues comme des formes différentes de la même espèce. En outre, des espèces incomplètement décrites ont dans quelques cas été attribuées à un genre incorrect. Les subdivisions subgénériques, et génériques, sont ainsi parfois difficiles à établir, bien que les *espèces* forment *habituellement* des *taxa* bien définis (cf. [1d], pp. 1–3).

Cependant, de grands progrès ont été réalisés dans les dernières décennies. Des échantillons d'herbier ont été récoltés sur des arbres numérotés, que l'on peut étudier à nouveau lors des floraisons et des fructifications. Les caractéristiques que l'on peut obtenir sur le terrain, et les données écologiques, ont permis de mieux décrire les arbres-types, ce qui a conduit à rendre plus fermes les critères d'identification et de classification botanique.

L'aspect de l'écorce, de l'entaille, du fût, de la grume, et de la résine, ne sont pas habituellement des caractéristiques utilisées par les botanistes. Les forestiers les utilisent cependant largement sur le terrain, ainsi que la forme et la nervation des feuilles; leur utilité s'étend sans doute à des buts plus strictement taxonomiques, car il semble bien aujourd'hui que ces caractéristiques correspondent dans une certaine mesure avec les divisions génériques et infragénériques proposées par les taxonomistes.

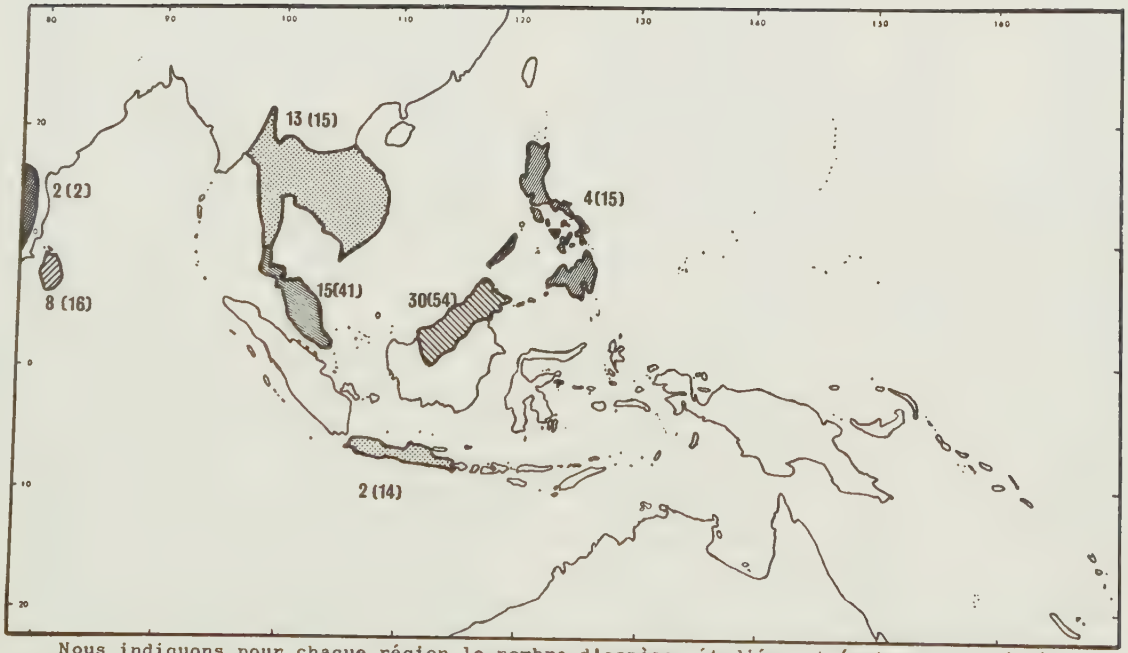
Les Diptérocarpacées, avec leurs nombreuses espèces, leur distribution étendue, leur importance économique, et avec les imprécisions qui marquent leurs subdivisions génériques, subgénériques et spécifiques, forment ainsi une famille particulièrement propice pour des études chimio-taxonomiques.

Notre travail a commencé, il y a près de dix ans, par une étude structurale des triterpènes ("diptérocarpol"[2]) et des sesquiterpènes ("gurjunènes"[3,4]) d'une espèce unique, *Dipterocarpus dyeri* Pierre. Depuis, nous avons accumulé des résultats analytiques et structuraux sur plusieurs dizaines d'espèces appartenant à plusieurs genres. Nous commencerons notre description de ces résultats par une étude du petit genre *Doona* Thw. Le genre *Dipterocarpus*

[2] L. van Itallie et M. Kerbash, *Arch. Pharm.* **250**, 199 (1912); L. Cosserat, G. Ourisson et T. Takahashi, *Chem. Ind. (London)*, 190 (1956); P. Crabbe, G. Ourisson et T. Takahashi, *Tetrahedron* 3, 279 (1958); J. F. Biellmann, P. Crabbe et G. Ourisson, *Tetrahedron* 3, 303 (1958).

[3] J. Streith, P. Pesnelle et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France* 518 (1963).

[4] M. Palmade, P. Pesnelle, J. Streith et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France* 1950 (1963).



Nous indiquons pour chaque région le nombre d'espèces étudiées et (entre parenthèse)le nombre d'espèces connues.

ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES RESINES ETUDIEES (Doona, Dipterocarpus, Anisoptera, Cotylelobium, Dryobalanops et Upuna)

Gaertn. f. suivra prochainement.[5] Une discussion chimio-taxonomique de chaque genre sera abordée dans chaque cas; l'interprétation globale de nos résultats, au niveau de la famille, ne pourra être tentée qu'après la présentation de l'ensemble des données analytiques et structurales.

La seule étude chimio-taxonomique antérieure dans cette famille est celle de Bate-Smith et Whitmore,[6] portant sur les constituants *phénoliques* de 28 espèces réparties dans 8 genres; aucune conclusion définitive n'avait pu être obtenue dans ce travail, sur les parentés chimiques des différents genres.

Nos études ont porté jusqu'à présent seulement sur les constituants *sesquiterpéniques* et *triterpéniques* des résines. Le choix de ces constituants, imposé par l'orientation de notre laboratoire, est sans doute justifié. Par example, dans leur monographie sur les *Dipterocarps of Sabah*,[1b] Wood et Meijer écrivent: "A comparative study of all the resins and essential oils from Dipterocarps would be interesting from a pure scientific point of view in relation to the classification of the family, and also for a more rational use of forest products."

DOONA THW.

Origine des Échantillons (Tableaux 1 et 2)

Le genre *Doona* comprend une douzaine d'espèces endémiques à Ceylan.[7] Les échantillons ont été récoltés en Août 1964 par l'un de nous (NGB), chargé par le CNRS d'une mission de récolte et d'organisation de contacts dans le Sud-Est Asiatique,* et qui a été aidé, à Ceylan, par Monsieur A. E. K. Tisseverasinghe, Conservateur-Adjoint des Forêts.

Tableau 1. Liste des espèces analysées. genre *Doona* Thw.

No.	Nom de l'espèce	Nom local et caractéristiques de l'échantillon*
1	*D. congestifolia* Thw.?	Tiniya-dun
2	*D. congestifolia* Thw.?	Tiniya-dun; résine datant de 2 semaines environ, récoltée à la surface et sur l'écorce d'une souche
3	*D. congestifolia* Thw.?	Tiniya-dun; résine sur le tronc du même arbre que l'échantillon précédent
4	*D. gardneri* Thw.?	Kaha-dun, pas yakahalu-dun
5	*D. macrophylla* Thw.	Paturu-yakahalu
6	*D. oblonga* Thw.?	Yakahalu-dun; sur un tronc d'arbre abattu
7	*D. oblonga* Thw.?	Yakahalu-dun; sur la tranche et au bord de la souche
8	*D. oblonga* Thw.?	Yakahalu-dun; sur l'écorce entre les contreforts de la souche
9	*D. oblonga* Thw.?	Mapat-beraliya
10	*D. oblonga* Thw.?	Pelikura-dun†
11	*D. zeylanica* Thw.	Yakahalu-dun (hill dun)

* Écorce et résine. † Résine seule.

* Mission CNRS du 9 Avril au 6 Septembre 1964 dans le Sud-Est Asiatique, organisée avec l'appui de la Section de Chimie Organique du Comité National de la Recherche Scientifique.

[5] N. G. Bisset, M. A. Diaz, C. Ehret, G. Ourisson, M. Palmade, F. Patil, P. Pesnelle et J. Streith, *Phytochem.* **5**, 865 (1966).

[6] E. C. Bate-Smith et T. C. Whitmore, *Nature* **184**, 795 (1959).

[7] L. A. J. Abeyesundere et R. A. de Rosayro, *Draft of First Descriptive Check-List for Ceylon* (Edited by J. B. Davy et A. C. Hoyle) (Checklists of Forest Trees and Shrubs of the British Empire, No. 4). OUP, London (1939).

TABLEAU 2. ORIGINE DES ESPÈCES ANALYSÉES (Ceylan, Août 1964)

Échantillons	Lieu de récolte
1, 2, 3	District de Matara, Réserve Forestière de Masmulla. Route Matara/Hakamana, mile 8½. Subdivision 2
4, 11	District de Ratnapura, Réserve Forestière de Borangamura. Route Balangoda/Maratenna, 1 mile le long de la nouvelle piste vers Bogawantalawa (env. 1700 m d'altitude). Subdivision 8
5, 9, 10	District de Galle, Réserve Forestière de Kanneliya. Village d'Udugama. Subdivision 31
6, 7, 8	District de Galle, Réserve Forestière (en projet) de Kandawategoda. Route Galle/Akuressa, mile 13

L'identification spécifique *précise* des échantillons n'est pas encore assurée, le genre *Doona* n'ayant, à notre connaissance, pas été systématiquement étudié.

Les échantillons botaniques récoltés ont été confrontés avec les échantillons de l'Herbier de Kew, ce qui n'a pourtant pas permis d'éliminer toutes les imprécisions (cf. Tableau 1). Cependant, l'ambigüité restante n'introduit ici aucune difficulté sur le plan chimio-taxonomique: *les résines étudiées ont toutes la même composition*, tout au moins qualitativement. Le genre *Doona* est donc apparemment homogène sur le plan des sesqui- et triterpènes.

Constituants Terpéniques de Doona

Les hydrocarbures sesquiterpéniques isolés par filtration* sur alumine, ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse, par chromatographie en couche mince (CCM) sur silice chargée ou non de nitrate d'argent (R_f et couleur par révélation à l'acide sulfurique), par "chromatographie fonctionnelle" après époxydation;[8] les spectres i.r. et de RMN du mélange brut d'hydrocarbures sesquiterpéniques ont permis le plus souvent de reconnaître le (ou les) constituant le plus abondant. La séparation des sesquiterpènes purs a été réalisée par chromatographie sur colonne de silice chargée de 2 à 10% de nitrate d'argent.[9]

Les triterpènes, isolés par filtration sur alumine, ont été séparés par chromatographie sur silice, soit directement, soit de préférence après acétylation. La CCM, après acétylation, a permis l'analyse sur silice des échantillons trop peu abondants. Leur identification par chromatographie fonctionnelle a été réalisée par acétylation.

La structure des sesqui- et triterpènes isolés a été déduite, à deux exceptions près, de leurs caractéristiques spectrales (surtout en RMN), et confirmée par comparaison avec des échantillons authentiques.

Les produits suivants, déjà connus, ont ainsi été isolés et identifiés dans trois des échantillons, et retrouvés dans les autres: humulène (1);[10] β-élémène (2);[11] caryophyllène (3);[12]

* Nous appelons "filtration" une chromatographie avec un rapport adsorbant/mélange inférieur à 10. Dans ces conditions, l'éther de pétrole élue tous les hydrocarbures, *sans* séparation.

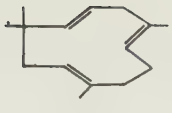
[8] C. MATHIS et G. OURISSON, *J. Chromatog.* **12**, 99 (1963).

[9] A. S. GUPTA et SUKH DEV, *J. Chromatog.* **12**, 189 (1963) et réf. citées dans cet article.

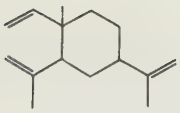
[10] M. D. SUTHERLAND et O. J. WATERS, *Australian J. Chem.* **19**, 596 (1961); A. T. MCPHAIL, R. I. REED et G. A. SIM, *Chem. & Ind.* (*London*) 976 (1964); J. A. HARTSURK et I. C. PAUL, *Chem. & Ind.* (*London*) 977 (1964).

[11] V. SYKORA, V. HEROUT et F. SORM, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **21**, 267 (1956).

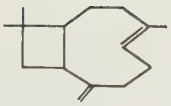
[12] A. AEBI, D. H. R. BARTON et A. S. LINDSEY, *J. Chem. Soc.* 3124 (1953), D. H. R. BARTON et A. NICKON, *J. Chem. Soc.* 4665 (1954).



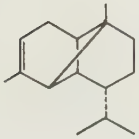
(1)



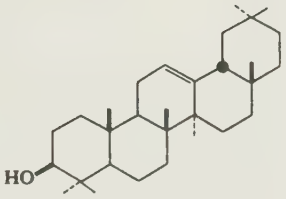
(2)



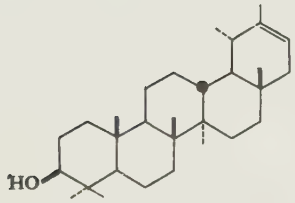
(3)



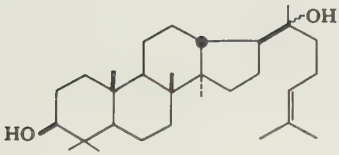
(4)



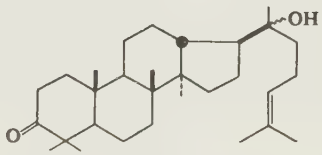
(5)



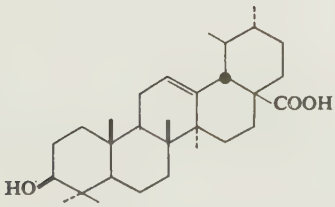
(6)



(7)



(8)



(9)

copaène (4);[13] β-amyrine (5);[14] ψ-taraxastérol (6);[14] dammarènediol-I (7);[15] hydroxy-dammarénone-I (8)[15] (traces). Parmi les triterpènes la β-amyrine prédomine *largement*

[13] V. H. Kapadia, B. A. Nagasampagi, V. G. Naik et Sukh Dev, *Tetrahedron* **21**, 607 (1965). P. de Mayo, R. E. Williams, G. Büchi et S. H. Feairheller, *Tetrahedron* **21**, 619 (1965).
[14] Cf. p. ex. P. Boiteau, B. Pasich et A. Ratsimamanga, *Les Triterpénoïdes*. Gauthier-Villars, Paris (1964).
[15] J. S. Mills, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

dans tous les échantillons. Nous n'avons pu isoler, de la fraction acide, très peu abondante, que l'acide ursolique (9).[14] Aucun monoterpène et aucun diterpène n'a été mis en évidence.

Un sesquiterpène ("hydrocarbure X") et un triterpène ("alcool X^1"), dont la structure n'a pas encore été établie, ont également été isolés. Nous espérons pouvoir ultérieurement étudier leur structure.

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

La Tableau 3 résume les résultats obtenus sur les cinq espèces différentes étudiées (onze échantillons en tout). Ces résultats méritent quelques commentaires.

Les proportions des divers sesquiterpènes identifiés sont très variables (même pour des échantillons provenant d'une même espèce -voire d'un même arbre). Cette observation est générale pour des analyses faites sur des résines relativement anciennes, ayant été soumises à une autoxydation plus ou moins marquée selon les circonstances (forme de la sécrétion, orientation par rapport au soleil, etc.). Nous pensons qu'il serait illusoire de tenir compte de ces différences quantitatives. Des conclusions dans ce domaine ne pourraient être obtenues qu'avec des échantillons frais — donc sans doute lors d'une étude faite sur place. De même, nous ne pouvons savoir si l'absence de monoterpènes est, ou non, dûe à la disparition de ces derniers de la sécrétion par évaporation. Ces différences quantitatives ne se retrouvent d'ailleurs pas pour les triterpènes.

A cette remarque près, on voit donc que le genre *Doona* est remarquablement *homogène sur le plan chimique*.

Les constituants déjà connus, et inventoriés ici, sont plutôt banaux. Notons simplement, pour y revenir quand nous aurons décrit les résultats de l'étude d'autres genres de Diptérocarpacées, que la présence des constituants dammaraniques 7 et 8 (ou leurs épimères en C-20) est constante dans cette *famille*: les mêmes triterpènes ont jusqu'ici été trouvés dans chacune des quelque cent résines de Diptérocarpacées, d'une dizaine de genres, étudiées par nous-mêmes ou dans d'autres laboratoires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits isolés, en précisant: l'origine des échantillons isolés en quantité suffisante pour permettre la détermination des caractéristiques analytiques; la méthode d'isolement utilisée; les données ayant permis de préciser la structure; enfin, les caractéristiques analytiques les plus utiles pour reconnaître la présence du produit et en confirmer l'identité. Nous décrivons aussi les produits nouveaux isolés.

Humulène (1). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de 2% nitrate d'argent; élué à 8% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du pouvoir rotatoire nul, du spectre de RMN et du spectre i.r. Confirmée par identification avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chromatographie gazeuse: $t_H = 3$ min 5 sec.* Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1090 et 965 cm^{-1}.

* t_H = temps séparant l'élution du produit de celle de l'hexane, pris comme référence; colonne de succinate de butanediol "Chromosorb W" (60–80 mesh) (10%); longueur: 2,50 m; diamètre: 3,15 mm; température de la colonne: 150°; gaz vecteur: azote, débit à la sortie; 20 ml/min.

TABLEAU 3. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Doona*

No. d'ordre de l'échantillon	Constituants sesquiterpéniques					Constituants triterpéniques					
	1 hum.	2 β-élém.	3 caryo.	4 copa.	Hydr. X	5 β-am.	6 ψ-tarax	8 damm-diol I	8 HO-damm-one-I	9 Ac. urs.	Alcool X[1]
1	PGE	PGE	PGE	PGE	G	PA	PA	PA	P	P (traces)	PA
2	PGI	PG	PGI	PGI	—	PAIR	PAIR	PAIR	PAIR	PIR	PAIR
3	PGI	—	PGI	PGI		PA	PA	PA	P	P (traces)	PA
4	PGI	PGE	PGE	PGEI	PGEI	PA	PA	PA	P (traces)	—	PA
5	—	PGE	PG	PG	—	PA	PA	PA	P (traces)	—	PA
6	—	GE	PG	PG	PG	PA	PA	PA	—	P (traces)	PA
7	PGE	PGE	PGE	—	PG	PA	PA	PA	—	P (traces)	PA
8	PGE	PGE	PGE	PGE	PGE	PA	PA	PA	—	P (traces)	PA
9	—	GE	PGE	PGE	PG	PA	PA	PA	P	—	PA
10	—	PGE	GE	PGE	PG	PA	PA	PA	P (traces)	—	PA
11	PEI	PE	PE	PEI	PEI	PA	PA	PA	P	—	PA

Les constituants ont été caractérisés par les méthodes suivantes: P: chromatographie sur couche mince; G: chromatographie gazeuse; E: époxydation et CCM; A: acétylation et CCM; I: spectre i.r.; R: spectre de RMN; ces spectres ont été obtenus sur produits isolés par chromatographie sur silice (triterpènes) ou sur silice imprégnée d'argent (sesquiterpènes). Cf. Partie Expérimentale.

Chromatographie en couche mince (CCM):* coloration *jaune-brun* par pulvérisation avec H_2SO_4 50% et chauffage à 120°.

β-Elémène (2). Origine: Diverses résines de *Doona*. Isolement: Comme ci-dessus; élué à 5% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre i.r. Confirmée par identification avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 2$ min 1 sec. Spectre i.r.: 890, 910 et 1780 cm^{-1}. $[\alpha]_D - 14°$†; CCM coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Caryophyllène (3). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 3% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D - 10°$), du spectre i.r. et du spectre de RMN. Confirmée par identification avec un échantillon authentique, et par préparation du mono-époxyde, F = 55°, comparé avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 2$ min 35 sec. Spectre i.r.: 1280, 1180, 1110, et 990 cm^{-1}. CCM: coloration *rose* par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle: *deux* spots polaires par époxydation à l'acide perphtalique.

Copaène (4). Origine: Résine de *D. oblonga* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 2% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN. Confirmée par comparaison avec un échantillon authentique. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 1$ min 40 sec. Spectre i.r.: 1170, 965, 815, 785 cm^{-1}. CCM: coloration *vert-jaune* par révélation comme ci-dessus.

Hydrocarbure X. Origine: Résine de *D. oblonga* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de 1% nitrate d'argent; élué à 15% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: A l'étude. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 3$ min 31 sec. CCM: coloration grise par révélation comme ci-dessus.

β-Amyrine (5). Origine: Résine de *D. congestifolia* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice des alcools puis des acétates. Structure: Déduite du spectre de RMN. Confirmée par comparaison avec un échantillon authentique (F, $[\alpha]_D$, i.r., RMN sur l'acétate). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

ψ-Taraxastérol (6). Origine, Isolement, structure: Comme ci-dessus. Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Dammarènediol (7). Origine: Résine de *D. congestifolia* Thw.? Isolement: Comme ci-dessus. Structure: Déduite du spectre de RMN, qui laisse indéterminée la série (I ou II); précisée par comparaison avec un échantillon authentique (F, $[\alpha]_D$, i.r., RMN, CCM). Remarque: Les dammarènediols-I et -II étant indiscernables sur plaque, nous ne pouvons préciser avec certitude dans les autres résines la configuration en 20 du dammarènediol repéré, en trop faible quantité. C'est *par analogie* que nous admettons la configuration $20\xi_1$ (série I). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme ci-dessus.

Hydroxydammarénone-I (8). Origine, Isolement, Structure: Comme ci-dessus (y compris

* Chromatographie en couche mince. Adsorbant: acide silicique G (Merck) + 10% nitrate d'argent. Température 20–25°. Eluant: cyclohexane pur.
Hydrocarbures saturés: R_f = env. 1
Hydrocarbures monoéthyléniques: 1 double liaison
tétrasubstituée, R_f = 0,80–0,95
trisubstituée, R_f = 0,60–0,75
disubstituée, R_f = 0,25–0,40
Hydrocarbures polyéthyléniques: R_f = env. 0.
Pour ces derniers, éluant: cyclohexane + acétate d'éthyle, proportions variables, ou silice *sans* nitrate d'argent.

† Rotations mesurés dans le chloroforme; C ~ 1%.

la Remarque). Caractérisation: CCM: coloration brune par révélation comme dessus.

Acide ursolique (9). Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice. Elué à l'éther. Structure: Déduite du spectre de masse de l'acétate, qui laisse indéterminée la série (oléanane ou ursane); précisée par comparaison avec un échantillon authentique (F, i.r., $[\alpha]_D$, RMN). Caractérisation: CCM: coloration pourpre par révélation comme ci-dessus.

Alcool X^1. Origine: Résine de *D. congestiflora* Thw.? Isolement: Chromatographie sur silice. Elué à 25% l'éther dans l'éther de pétrole. Structure: A l'étude. Caractérisation: CCM: coloration bleue par révélation comme ci-dessus.

Remerciements—Nous remercions le Dr W. Vetter (Bâle) pour le spectre de masse et M. Alain Bloch pour la préparation d'acide acétylursolique de référence. Ce travail a été aidé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Contrat 63 FR-035 AI).

C H A P I T R E I I I

CONSTITUANTS DU GENRE DIPTEROCARPUS GAERTN.F.*

* Notre contribution à cette étude comprend l'analyse de 21 échantillons.

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—II.

CONSTITUANTS DU GENRE *DIPTEROCARPUS* GAERTN. F. ESSAI DE CLASSIFICATION CHIMIO-TAXONOMIQUE*

NORMAN G. BISSET,[a] MIGUEL ANGEL DIAZ,[b] CHARLES EHRET,[c] GUY OURISSON, MICHEL PALMADE,[d] FAKIRGOWDA PATIL,[e] PIERRE PESNELLE[f] et JACQUES STREITH[g]

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France†

(*Received* 2 *February* 1966)

Resumé—Soixante-dix-huit échantillons de résine, provenant de 42 espèces différentes de *Dipterocarpus* Gaertn. f., ont été analysés. Les sesquiterpènes et triterpènes suivants ont été identifiés: humulène, caryophyllène, copaène, α-gurjunène, calarène, γ-gurjunène, alloaromadendrène, cypérène, époxyde de caryophyllène, farnésane, déhydrofarnésane, diptérocarpol (hydroxydammarénone-II), dammarènediol-II, dammaradiénone, 20-ξ_2-ocotillone et 20-ξ_1-ocotillone. La composition en *triterpènes* est à peu près constante, le diptérocarpol étant toujours, de loin, le plus abondant. Par contre, on peut distinguer dans le genre *Dipterocarpus* 6 groupes d'après leur composition en sesquiterpènes.

Abstract—Seventy-eight samples of resin, from 42 different species of the genus *Dipterocarpus* Gaertn. f., have been analysed. The following sesqui- and triterpenes have been identified: humulene, caryophyllene, copaene, α-gurjunene, calarene, γ-gurjunene, alloaromadendrene, cyperene, caryophyllene oxide, farnesane, dehydrofarnesane, dipterocarpol (hydroxydammarenone-II), dammarenediol-II, dammaradienone, 20-ξ_2-ocotillone, and 20-ξ_1-ocotillone. The *triterpenes* of the various species show little variation, dipterocarpol being overwhelmingly the most abundant. The sesquiterpenes are much more variable, and six groups can be defined in the genus, on the basis of the composition of the sesquiterpene fraction of their resins.

INTRODUCTION

NOUS avons exposé, dans la publication précédente de cette série,[1] le cadre de notre étude de la famille des Diptérocarpacées. Après le petit genre *Doona* Thw., dont nous avons montré l'homogénéité chimique sur le plan des sesquiterpènes comme des triterpènes, nous décrivons maintenant le genre *Dipterocarpus* Gaertn. f.[2, 3a] Avec environ 80 espèces décrites, ce genre ne le cède en ampleur, dans la famille qui nous intéresse, qu'au genre *Shorea* Roxb.

En 1874, le botaniste Dyer distingua cinq sections dans le genre *Dipterocarpus*; celles-ci étaient établies d'après la forme du calice et de ses excroissances latérales. Dès qu'une plus grande variété d'espèces devint accessible, on s'aperçut que la forme de ces protubérances

* 1ère Partie de cette Série. M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* **5**, 855 (1966).

† Laboratoire Associé du CNRS.

[a] Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (France). Mission CNRS dans le Sud-Est Asiatique, Avril–Septembre 1964.

[b] Boursier des Gouvernements Français et Mexicain, 1964–1965.

[c] Allocataire du CNRS, 1964–1965.

[d] Ingénieur détaché de la Sté Rhône-Poulenc, 1956–1959.

[e] 1963–1965.

[f] Allocataire du CNRS, 1961–1965.

[g] 1958–1963.

[1] M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* **5**, 855 (1966).

[2] A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien* (12ème Éd.), Vol. 2. Gebr. Borntraeger, Berlin (1964).

[3a] G. H. S. WOOD et W. MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

variait non seulement à l'intérieur de l'espèce, mais avec la maturité du fruit. De plus la forme n'est pas toujours facile à préciser et les qualificatifs "ailé", "anguleux" ou "tuberculeux" restent subjectifs.

Tout ceci diminue la valeur d'une telle classification. Dyer lui-même a d'ailleurs admis que ses divisions étaient artificielles, et bien que les botanistes les aient maintenues, nul ne les a considérées comme des divisions naturelles du genre. Ashton,[3b, c] dans une récente critique, considère qu'elles sont inutiles et préfère les ignorer. Grâce à un meilleur échantillonnage, il pense que les fleurs fournissent de meilleurs moyens de distinguer certaines espèces; cependant, il ne semble pas non plus possible de relier ces caractères avec d'autres, dans une classification naturelle. Le genre *Dipterocarpus* est très distinct et très homogène, malgré son étendue.

Le genre *Dipterocarpus* est donc un thème fort intéressant d'études chimio-taxonomiques. Nous montrerons en effet que, sur la base des constituants sesquiterpéniques de ses sécrétions résineuses, on peut distinguer divers groupements d'espèces — dont il reste à préciser s'ils correspondent à des divisions naturelles du genre.

Origine des Échantillons

Une rigueur absolue n'a pas pu être obtenue dans l'identification des échantillons étudiés, pour des raisons variées dont certaines, politiques, ne pourront sans doute guère être éludées avant quelques années. Cependant, nous avons cherché à nous entourer du maximum de garanties.

La majorité de nos échantillons (Tableau 1) ont été récoltés par l'un de nous (NGB). A Bornéo, les échantillons ont été identifiés sur place par les Drs. Meijer et Ashton, Botanistes forestiers et spécialistes des Diptérocarpacées; en Malaisie, par M. K. M. Kochummen, Botaniste-Adjoint du Service Forestier. Chaque échantillon de résine était accompagné d'un lot de feuilles provenant de l'arbre sécréteur qui, dans certains cas, était classé dans un Arboretum, et parfois était repéré de façon sûre (p. ex., arbre numéroté dans une Réserve) (Tableau 2). Les échantillons botaniques sont toujours en notre possession et seront déposés dans un Herbier à la fin de cette étude.

De nombreux échantillons ont également été obtenus grâce à l'obligeance des Services Forestiers de divers pays, notamment de Malaisie (Mr. Peel), de Thaïlande (par l'intermédiaire de M. Uppin et du Dr. Sukh Dev), des Philippines (par l'intermédiaire de Mmes les Prof. Oliveros-Belardo et Aguilar-Santos), du Viêt-nam (par l'intermédiaire de M. Cosserat et du Prof. LeVan Thoi), du Cambodge (par l'intermédiaire de M. Le Bras), et d'Indonésie (par l'intermédiaire du Prof. Arens). Plusieurs de ces échantillons étaient accompagnés d'échantillons botaniques; d'autres provenaient de Jardins Botaniques réputés (Bogor). Pour plusieurs espèces, du Viêt-nam, des Philippines et de Thaïlande notamment, plusieurs envois faits à diverses reprises, de 1954 à 1964, ont toujours présenté les mêmes caractéristiques chimiques. Dans quelques cas très rares, deux échantillons portant la même désignation spécifique ont donné des résultats divergents; nous avons alors pu aisément rectifier, par les échantillons joints, l'identification proposée.

Toutes ces indications illustrent, et les précautions prises, et le degré d'accord interne de nos résultats. Il est *certain* que notre étude devrait, si cela semble un jour nécessaire et utile, être complétée sur place dans les pays d'origine.

Nous mentionnerons les résultats obtenus avec des échantillons incomplètement identifiés.

[3b] P. S. Ashton, *Grdn's Bull., Singapore* **20**, 229 (1963).
[3c] P. S. Ashton, "*Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State*". OUP, London (1964).

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Dipterocarpus* Gaertn. f.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de récolte
1	*D. acutangulus* Vesque	E R	Mai 1964
2	*D. alatus* Roxb.*	R F	Juin 1964
3	*D. alatus* Roxb.*	R F	Février 1955
4	*D. appendiculatus* Scheff.†	E R F	Août 1964
5	*D. appendiculatus* Scheff.†	E R	Août 1964
6	*D. artocarpifolius* Pierre*	R F	Février 1955
7	*D. baudii* Korth.	R	Juin 1964
8	*D. baudii* Korth.	E R F	Août 1964
9	*D. baudii* Korth.	E R F	Août 1964
10	*D. borneensis* v. Sl.	R	
11	*D. caudiferus* Merr.	R F	Juin 1964
12	*D. chartaceus* Sym.	E R F AN 84	Août 1964
13	*D. concavus* Foxw.	E R F	Août 1964
14	*D. concavus* Foxw.	E R F	Août 1964
15	*D. confertus* v. Sl.	E+R F	Mai 1964
16	*D. confertus* v. Sl.		
17	*D. confertus* v. Sl.	E+R F AN 72	Juin 1964
18	*D. cornutus* Dyer	E+R F	Août 1964
19	*D. costatus* Roxb.	R F	
20	*D. costatus* Roxb.	R	Mars 1965
21	*D. costatus* Roxb.	R	Mars 1965
22	*D. dyeri* Pierre*	R	Février 1955
23	*D. fagineus* Vesque	E+R F	Août 1964
24	*D.* cf. *fagineus* Vesque	R F	Juillet 1964
	D. geniculatus Vesque		
25	s.sp. *grandis* Ashton	E+R SAN 24295	Mai 1964
26	s.sp. *grandis* Ashton?	E+R F	Mai 1964
	D. geniculatus Vesque		
27	s.sp. *geniculatus*	E+R F AN 20	Juillet 1964
28	s.sp. *geniculatus*	E+R F AN 194	Juin 1964
29	*D. glandulosus* Thw.?	E+R	Août 1964
30	*D. gracilis* Bl.	E+R F	Août 1964
31	*D. gracilis* Bl.	E+R AN 19	Juin 1964
32	*D. gracilis* Bl.	E+R F	Juin 1964
33	*D. gracilis* Bl.	R	
34	*D. gracilis* Bl.	R	Février 1965
35	*D. grandiflorus* Blanco	E+R	Mai 1964
36	*D. grandiflorus* Blanco		
37	*D. grandiflorus* Blanco	R	Février 1965
38	*D. hasseltii* Bl.	R	
39	*D. hispidus* Thw.	E+R F	Août 1964
40	*D. humeratus* v. Sl.	E AN 982	Mai 1964
41	*D. indicus* Bedd.	R	
42	*D. indicus* Bedd.	R	
43	*D. intricatus* Dyer*	R F	Juin 1964
44	*D. intricatus* Dyer*	R	Mars 1955
45	*D. jourdainii* Pierre*	R F	Mars 1955
46	*D. nudus* Vesque	E F	Juillet 1964
47	*D. oblongifolius* Bl.	E+R	Mai 1964
48	*D. obtusifolius* Teysm.*	R F	
49	*D. obtusifolius* Teysm.*	R	Mars 1965
50	*D. obtusifolius* Teysm.*	R	Mars 1965
51	*D. palembanicus* v. Sl.	E+R F AN 148	Juin 1964
52	*D.* cf. *palembanicus* v. Sl.	R F AN 138	Juin 1964
53	*D. pilosus* Roxb.	R	
54	*D. pilosus* Roxb.	R	

TABLEAU 1—suite

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de récolte
55	*D. pseudofagineus* Foxw.	R+E F	Août 1964
56	*D. rigidus* Ridl.	E+R F	Août 1964
57	*D. rigidus* Ridl.	E+R	Août 1964
58	*D. sarawakensis* v. Sl.	E R F	Juin 1964
	D. stellatus Vesque		
59	s.sp. *parvus* Ashton	R	
60	s.sp. *parvus* Ashton	E R	Mai 1964
	D. stellatus Vesque		
61	s.sp. *stellatus*	E R F	Juillet 1964
62	*D. sublamellatus* Foxw.	E R F	Août 1964
63	*D. sublamellatus* Foxw.	R	
64	*D. trinervis* Gaertn. f.	E	
65	*D. tuberculatus* Roxb.	R	Mars 1965
66	*D. tuberculatus* Roxb.	R	Mars 1965
67	*D. turbinatus* Gaertn. f.	R F	Juin 1964
68	*D. turbinatus* Gaertn. f.		Juin 1964
69	*D. turbinatus* Gaertn. f.	R	Mars 1965
70	*D. turbinatus* Gaertn. f.	R	Mars 1965
71	*D. verrucosus* Foxw.	E R F	Juillet 1964
72	*D. verrucosus* Foxw.	E R F	Juillet 1964
73	*D. verrucosus* Foxw.	E R F	Août 1964
74	*D. warburgii* Brandis‡	E R F	Juin 1964
75	*D. warburgii* Brandis‡	E F	Mai 1964
76	*D. warburgii* Brandis‡	R F	Mai 1964
77	*D. zeylanicus* Thw.§	R	Août 1964
78	*D. zeylanicus* Thw.§	R	Août 1964

E: écorce; F: feuilles; R: résines; AN: arbre numéroté; SAN: échantillon d'herbier dans la série de récolte du Service Forestier de Sandakan. Les espèces marquées d'un astérisque ont été étudiées à plusieurs reprises ou sur des échantillons importants.

† Ashton[3b] réduit cette espèce à *D. eurynchus* Miq.

‡ Ashton[3b] réduit cette espèce à *D. validus* Bl.

§ Identification faite sur des grumes, d'après le nom vernaculaire, *hora*.

TABLEAU 2.

Origine des espèces analysées	No. d'ordre
Sabah	
Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Ujong Tanjong	1, 31, 35
Sungai Labuk, à 800 m de la Station d'Agriculture Kiabau, en amont de la rivière Kiabau vers la colline Kiabau et sur la crête vers les collines Bidu-Bidu	11
Sandakan	16, 33, 36, 59
Sandakan, Kebon China	15, 60
Sungai Labuk, Telupid, Sud du camp des Nations-Unies	25
Sungai Labuk, Telupid, Sud et Sud-Est du camp des Nations-Unies, Sungai Meliau et Bukit Gambaran	26
Sungai Labuk, Telupid, non loin du camp des Nations-Unies, au bord de la rivière	47
Pulau Banggi, Sungai Limbuak, au Sud-Est de Kampong Limbuak Darat	32
Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Batu Limabelas, subdivision 6	40

TABLEAU 2—*suite*

Origine des espèces analysées	No. d'ordre
Beaufort, Beaufort Hill	51
Tawau, Apas Balong Special Licence Area, Réserve de la Jungle Vierge (en projet), Jalan Bintangor	52
Sungai Labuk, Pamol (Sabah) Ltd., Tongud Estate	74
Lahad Datu, route de Segama, mile 7,5	75, 76
Sarawak	
Kuching, route de Penrissen, mile 12,5, Arboretum de Semengoh	17, 27, 28
Batang Rejang, Bukit Raya, quartier Sud-Est	24, 72
Kuching, Gunong Matang, chemin vers le sommet (env. 1000 m)	46, 61
Parc National de Bako, Jalan Serait	58
Batang Rejang, Bukit Raya, crête vers le sommet (env. 600 m)	71
Malaisie	
Pahang, Balok, Réserve Forestière de Balok	45, 55
Selangor, Kuala Lumpur, Réserve Forestière de Bukit Weld	8
Kedah, Changloon, Réserve Forestière de Bukit Tangga	9
Selangor, Kepong, Arboretum de l'Institut de Recherches Forestières	12
Perlis, Padang Besar, Réserve Forestière de Mata Ayer	13
Kedah, Pulau Lankawi, Réserve Forestière de Gunong Raya, subdivision 2	14
Pahang, route Kuantan/Maran, mile 32,5, bord de la route	18
Selangor, route de Pahang, mile 21,5, Réserve de la Jungle Vierge d'Ulu Gombak	30
Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	56, 57
Trengganu, Dungun, à l'extérieur de la Réserve Forestière de Bukit Bauk, subdivision 8	73
Negri Sembilan, Kuala Pilah	63
Ceylan	
District de Galle, village d'Udugama, Réserve Forestière de Kanneliya, subdivision 31	30, 40
District de Galle, dépôt de marchandises de la station ferroviaire de Galle	77, 78
Thaïlande	
Bangkok, Royal Forest Department, Forest Herbarium	2, 7, 19, 43, 67, 68
Régions de Prae et Pitsanolok, Forestry Department	69, 70
Viêt-nam	
Bau-Coi, Arboretum de Trang-Bom	3, 6, 44, 45, 48
Station Expérimentale Forestière de Trang-Bom	22
Inde	
Échantillons fournis par le Dr. Sukh Dev	41, 42, 53, 54
Échantillon fourni par le Tropical Research Council (Londres), par l'intermédiaire du Dr. J. Fried (Chicago)	10
Philippines	
Luçon, Province de Quezon, Llavac	34, 37
Indonésie	
Java, Jardin botanique de Bogor	38, 64

Nature des Échantillons

Les résines qui nous ont été fournies comprenaient, dans quelques rares cas, plusieurs dizaines de grammes de sécrétion recueillie dans un bénitier creusé dans le tronc d'un arbre unique. L'excitation par le feu, courante dans les régions de production, a habituellement été évitée; dans les quelques cas où elle a été utilisée, nous avons pu vérifier sur d'autres échantillons qu'elle n'avait pas modifié la composition des sécrétions.

Dans la plupart des cas, les résines obtenues étaient des sécrétions "naturelles" (accidentelles, mais non provoquées intentionnellement), récoltées sur les troncs, et les quantités disponibles étaient faibles (500 mg à 20 g).* Un opérateur exercé peut exécuter une analyse valable sur un échantillon de 500 mg, si celui-ci n'est pas trop âgé (résines "molles").

Constituants Terpéniques de Dipterocarpus

Ils ont été identifiés comme pour le genre *Doona*.[1] Les sesquiterpènes suivants, déjà connus, ont été isolés et identifiés dans plusieurs échantillons, et retrouvés dans les autres: humulène (1),[4] caryophyllène (2),[5] copaène (3),[6] α-gurjunène (4),[7] calarène (β-gurjunène) (5),[8] γ-gurjunène (6),[9] alloaromadendrène (7),[10] cypérène (8).[11] En outre, dans une espèce, *Dipterocarpus zeylanicus* Thw., nous avons isolé l'époxyde de caryophyllène (9),[12] le farnésane (10),[13] et son dérivé monoéthylénique (11), encore inconnu. Nous décrivons dans la Partie Expérimentale l'isolement de ces divers produits et leur caractérisation, dans un cas particulier chaque fois; nous décrivons également l'établissement de structure des hydrocarbures (10) et (11). Par contre, l'étude plus complexe du γ-gurjunène (6) sera décrite indépendamment.[9]

Les triterpènes suivants ont été isolés et identifiés dans plusieurs échantillons, et retrouvés dans les autres: diptérocarpol (12) (hydroxydammarénone-II),[14,15] dammarènediol-3β,-20ξ_2 (13),[15] dammaradiénone (14),[15] 20ξ_2-ocotillone† (15),[16] 20ξ_1-ocotillone (16).

* Certaines espèces produisent très peu de résine. Ainsi, dans le cas de *D. lowii* Hook. f., nous n'avons pu récolter de résine sur aucun des nombreux exemplaires rencontrés.

† L'ocotillol de Halls et Warnhoff[16] est l'isomère de la "série II", 20ξ_2, comme le diptérocarpol; la découverte de l'épimère 20ξ_1 nous conduit à préciser la configuration en 20.

[4] M. D. Sutherland et O. J. Wates, *Australian J. Chem.* **14**, 596 (1961); A. T. McPhail, R. I. Reed and G. A. Sim, *Chem. & Ind.* (*London*) 976 (1964); J. A. Hartsuck et I. C. Paul, *Chem. & Ind.* (*London*) 977 (1964).

[5] A. Aebi, D. H. R. Barton et A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.* 124 (1953); D. H. R. Barton et A. Nickon. *J. Chem. Soc.* 4665 (1954).

[6] V. H. Kapadia, B. A. Nagasampagi, V. G. Naik et Sukh Dev, *Tetrahedron* **21**, 607 (1965); P. de Mayo, R. E. Williams, G. Buchi et S. H. Feairheller, *Tetrahedron* **21**, 619 (1965).

[7] M. Palmade, P. Pesnelle, J. Streith et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France*, 1950 (1963).

[8] J. Streith, P. Pesnelle et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim. France* 518 (1963).

[9] Ch. Ehret, Travaux en cours.

[10] G. Buchi, S. W. Chow, T. Matsuura, T. L. Popper, H. H. Rennhard et M. Schach von Wittenau, *Tetrahedron Lett.* **6**, 14 (1959).

[11a] B. Trivedi, O. Motl, J. Smolikova et F. Sorm, *Tetrahedron Lett.* 1197 (1964).

[11b] H. Hikino, K. Aota et T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (*Japan*) **13**, 628 (1965).

[11c] P. Pesnelle, M. A. Diaz et H. Callot, Travaux non publiés.

[12] W. Treibs, *Chem. Ber.* **80**, 56 (1947).

[13] K. Kochloefl, P. Schneider, R. Rericka, M. Horak et V. Bazant, *Chem. & Ind.* (*London*) 692 (1963); D. J. Mair, N. C. Krouskop et T. J. Mayer, *Ind. Chem. Eng. Data* **7**, 420 (1962).

[14a] L. van Itallie et M. Kerbosch, *Arch. Pharm.* **250**, 199 (1912).

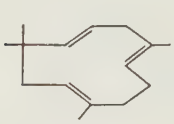
[14b] L. Cosserat, G. Ourisson et T. Takahashi, *Chem. & Ind.* (*London*) 190 (1956).

[14c] P. Crabbe, G. Ourisson et T. Takahashi, *Tetrahedron* **3**, 279 (1958).

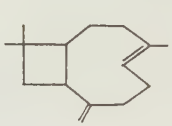
[15] J. S. Mills, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

[16] C. M. M. Halls et E. W. Warnhoff, *Chem. & Ind.* (*London*) 1956 (1963).

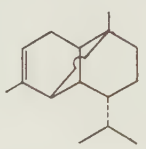
Les deux derniers triterpènes sont des produits nouveaux, dont la structure est établie dans la Partie Expérimentale.



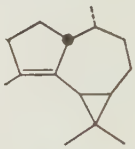
(1)



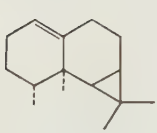
(2)



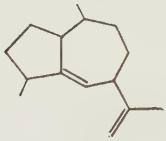
(3)



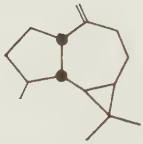
(4)



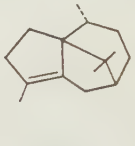
(5)



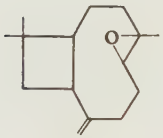
(6)



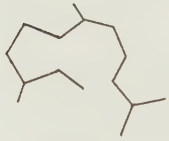
(7)



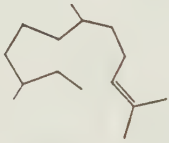
(8)



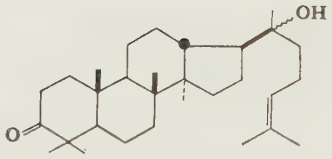
(9)



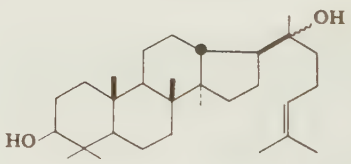
(10)



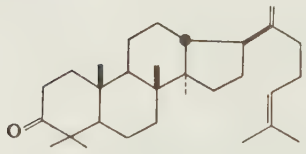
(11)



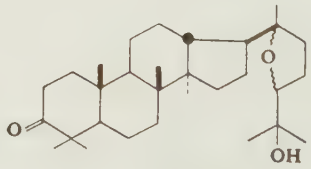
(12)



(13)



(14)



(15): 20ξ_2
(16): 20ξ_1

Variation de la Composition Sesquiterpénique dans une Espèce

Dans plusieurs cas, nous avons analysé des échantillons provenant d'une même espèce et il en ressort que la composition peut varier, bien que l'on retrouve les mêmes constituants.

Exemple 1. *D. geniculatus* Vesque s.sp. *grandis* Ashton.

Constituant	Échantillon No. 25 (Sungai Labuk, Sabah) (%)	Échantillon No. 26 (Sungai Labuk, Sabah) (%)
Alloaromadendrène	65	trace
Caryophyllène	20	80
Humulène	10	15

(Pourcentages mesurés par chromatographie en phase gazeuse)

Il est cependant à noter que l'identification de ce dernier échantillon n'est pas absolument certaine, la feuille n'étant pas typique, alors que la tige l'est.

Exemple 2. *D. appendiculatus* Scheff.

Constituant	Échantillon No. 4 (Pehang, Malaisie) (%)	Échantillon No. 5 (Pehang, Malaisie) (%)
Caryophyllène	75	30
Humulène	20	65

Mais dans d'autres cas, les échantillons de différentes origines, et de la même espèce, ont une composition plus constante.

Exemple 3. *D. gracilis* Bl.

Constituant	Échantillon No. 30 (Selangor, Malaisie) (%)	Échantillon No. 31 (Sandakan, Sabah) (%)
Caryophyllène	75	75
Humulène	20	20

Exemple 4. *D. verrucosus* Foxw.

Constituant	Échantillon No. 71 (Batang Rejang, Sarawak) (%)	Échantillon No. 72 (Batang Rejang, Sarawak) (%)	Échantillon No. 73 (Trengganu, Malaisie) (%)
Cypérène	5	5	5
Caryophyllène	70	70	70
Humulène	20	20	20

Facteurs d'Imprécision

Une difficulté majeure de ces études est la possibilité d'évolution du matériel d'étude. Des essences riches en produits oxydables se polymérisent plus rapidement; la composition de l'essence se modifie.

On ne peut donc tirer aucune conclusion des modifications *quantitatives* dans ce domaine si l'on n'a pas de contrôle sur "l'histoire" des échantillons.

TABLEAU 3. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dipterocarpus*—LES SESQUITERPÈNES

No. d'ordre	Noms des espèces	α-Gurjunène (4)	Calarène (5)	Alloaro-madendrène (7)	Cypérène (8)	Caryo-phyllène (2)	Humulène (1)	Copaène (3)	Farnésane (10)
	Groupe I								
2	*D. alatus**	PIG-75	PIG-15	PG-5					
3	*D. alatus**	G-65	G-5	G-30					
7	*D. baudii*	PIG-60	PIG-20	PG-15					
8	*D. baudii*	PG-10		P					
9	*D. baudii*	PG-10		P					
18	*D. cornutus*	PIG-85		PG-10					
22	*D. dyeri**	PEIG-65	PEIG-5	PIG-20					
23	*D. fagineus*	PIG-75		PG-20					
40	*D. humeratus*	PG-70		PG-20					
43	*D. intricatus**	PG-70		PG-20					
44	*D. intricatus**	G-70	G-10	G-20					
45	*D. jourdainii**	G-80	G-5	G-10					
62	*D. sublamellatus*	PIG-80		PG-5					
63	*D. sublamellatus*	G-70	G-5	G-25					
	Groupe II								
1	*D. acutangulus*			PG-30	PEG-50	P			
6	*D. artocarpifolius*	G-10			G-5	G-70			
10	*D. borneensis*	PIG-10				PIG-80			
12	*D. chartaceus*			P		P	P		
25	*D. geniculatus*			PIG-65		PEIG-20	PIG-10		
26	s.sp. *grandis*			P		PEIG-80	PIG-15		
27	s.sp. *geniculatus*				PIG-20	PEIG-15	PE		
35	*D. grandiflorus*	PG-3		PIG-95		traces	traces		
36	*D. grandiflorus*	G-10	G-10	G-80		?	?		
37	*D. grandiflorus*	PIG-20		PEIG-50		PG-4	PEIG-20		
38	*D. hispidus*			PIG-50		PEIG-35	PIG-15		
51	*D. palembanicus*			PG-10	PEG-5	PEG-50	PG-30		
55	*D. pseudofagineus*	PG-3				PEG-75	PG-15		
58	*D. sarawakensis*			PIG-20	PIG-15	PEG-10	PE		
61	*D. stellatus* s.sp. *stellatus*	traces		traces	P	PEIG-35	PEIG-15		

TABLEAU 3—*suite*

No. d'ordre	Noms des espèces	α-Gurjunène (4)	Calarène (5)	Alloaro-madendrène (7)	Cypérène (8)	Caryo-phyllène (2)	Humulène (1)	Copaène (3)	Farnésane (10)
65	*D. tuberculatus*	PIG-90		PIG-4		PEG-4			
66	*D. tubercalatus*	PIG-90		PIG-6		PEG-2			
71	*D. verrucosus*	traces		traces	PG-5	PEIG-70	PIG-20		
72	*D. verrucosus*				PG-5	PEIG-70	PIG-20		
73	*D. verrucosus*				PG-5	PEIG-70	PIG-20		
	Groupe III								
24	*D.* cf. *fagineus*				PEG-5	PEIG-50	PIG-30	PG-10	
48	*D. obtusifolius*	G-15			G-15		PG-15	P	
49	*D. obtusifolius*	PG-15					PEIG-60	PG-10	
50	*D. obtusifolius*	PG-25					PEIG-50	PG-15	
52	*D.* cf. *palembanicus*				PEG-25		PG-10	PG-20	
74	*D. warburgii*			PG	PG-10	PEG-30	PG-15	PG-30	
75	*D. warburgii*			PG	P	PG	PG	PG	
76	*D. warburgii*			PIG-55	PG	PEG	PG-5	PIG-35	
	Groupe IV								
4	*D. appendiculatus*					PEIG-75	PIG-20		
5	*D. appendiculatus*					PEIG-30	PIG-65		
13	*D. concavus*					PEIG-75	PIG-25		
14	*D. concavus*					PEIG-65	PIG-25		
15	*D. confertus*					PEIG-80	PIG-20		
16	*D. confertus*					G-80	G-20		
17	*D. confertus*					PIG-75	PIG-20		
19	*D. costatus*					G-80	G-20		
20	*D. costatus*					PEIG-80	PG-15		
21	*D. costatus*					PEIG-70	PG-15		
28	*D. geniculatus* s.sp. *geniculatus*					PEIG-40	PEIG-60		
29	*D. glandulosus*					PEIG-80	PIG-20		
30	*D. gracilis*					PAIG-80	PEIG-15		
31	*D. gracilis*					PEIG-75	PIG-20		
32	*D. gracilis*					PEIG-75	PIG-25		

TABLEAU 3—*suite*

33	*D. gracilis*				G-75	G-25		
34	*D. gracilis*				PEIG-70	PEIG-30		
38	*D. hasseltii*				G-90	G-10		
41	*D. indicus*				G-70	G-25		
42	*D. indicus*				P	P		
46	*D. nudus*				PG-75	PG-20		
47	*D. oblongifolius*				PEIG-55	PIG-45		
53	*D. pilosus*				G-60	G-35		
54	*D. pilosus*				I	I		
56	*D. rigidus*				PEIG-40	PIG-30		
57	*D. rigidus*				PEIG-85	PIG-10		
60	*D. stellatus* s.sp. *parvus*				PEIG-75	PIG-25		
59	*D. stellatus* s.sp. *parvus*				G-80	G-20		
64	*D. trinervis*				G-85	G-15		
	Groupe V							
11	*D. caudiferus*				PG-35	PG-10	PG-30	
	Groupe VI							
77	*D. zeylanicus*				PEIG-20	PIG-15		PIG-50
78	*D. zeylanicus*				PEIG-65	PIG-35		G
	Espèce non-classée							
67	*D. turbinatus*	PIG-75	PIG-15	PIG-10				
68	*D. turbinatus*	G-20	G-15	G-15				
69	*D. turbinatus*	PIG-60		PE-5			PG-5	
70	*D. turbinatus*	PIG-60		PE-5			PG-5	

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxydation; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs, évalués par la méthode G).

Variation de la Composition Sesquiterpénique dans des Espèces Confondues

D. caudiferus Merr. et *D. warburgii* Brandis. Foxworthy identifiait *D. caudiferus* avec *D. warburgii*; ceci n'a pas été admis par tous les botanistes, et la composition chimique de la résine permet de les distinguer:

No. 11—*D. caudiferus*	(%)	No. 75—*D. warburgii*	(%)
Caryophyllène	35	Alloaromadendrène	55
Humulène	10	Humulène	5
Copaène	30	Copaène	35

D. appendiculatus Scheff. et *D. acutangulus* Vesque. Les résultats analytiques distinguent très nettement ces deux espèces et sont en accord avec les arguments d'Ashton[3b] contre l'identité de *D. appendiculatus* Scheff. et *D. acutangulus* Vesque:

No. 4—*D. appendiculatus*	(%)	No. 1—*D. acutangulus*	(%)
Caryophyllène	60	Cypérène	50
Humulène	40	Alloaromadendrène	30
		Caryophyllène	15

RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les Tableaux 3 et 4 résument les résultats obtenus sur les quelque 42 espèces étudiées (78 échantillons). Ces résultats méritent quelques commentaires.

TABLEAU 4. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dipterocarpus*—LES TRITERPÈNES

Triterpène	Distribution
Diptérocarpol (12)	Dans *toutes* les espèces analysées
Dammarènediol (13)	Dans toutes les espèces analysées, sauf dans *D. alatus* et *D. baudii*
Dammaradiénone (14)	Dans toutes les espèces analysées, sauf dans *D. appendiculatus*, *D. gracilis*, *D. rigidus*, *D. sublamellatus*, *D. verrucosus*, *D. zeylanicus*
20ξ_2-Ocotillone (15)	Dans *D. acutangulus*, *D. appendiculatus*, *D. baudii*, *D. dyeri*, *D. gracilis*, *D. grandiflorus*, *D. hispidus*, *D. pseudofagineus*, *D. stellatus*, *D. verrucosus*, *D. zeylanicus*
20ξ_1-Ocotillone (16)	Dans *D. appendiculatus*, *D. confertus*, *D. fagineus*, *D. gracilis*, *D. hispidus*, *D. verrucosus*

N. B. *D. borneensis* v. Sl. contient diptérocarpol et dammarènediol (renseignement fourni par le Dr. J. Fried; composants mineurs non identifiés). *D. lowii* Hook. f. contient également du diptérocarpol (D. H. GODSON, Université de Nottingham, Thèse, 1954).

La présence de diptérocarpol a été antérieurement reconnue dans les oléorésines de: *D. trinervis* Bl. (= *D. hasseltii* Bl.),[14a] *D. verrucosus* Foxw. et *D. grandiflorus* Blanco,[17] *D. zeylanicus* Thw.[18] et dans divers baumes de gurjun commerciaux.[19]

Identification dans tous les cas, par chromatographie en couche mince; aussi par isolement (F, IR), *toujours* pour le diptérocarpol, et habituellement pour les plus abondants des autres constituants. Pour les ocotillones, cf. Partie Expérimentale.

En ce qui concerne les triterpènes, nous nous trouvons en présence de résultats extrêmement simples: le diptérocarpol (12) est présent dans toutes les espèces de *Dipterocarpus* étudiées, et c'est de très loin, dans tous les cas, le triterpène le plus abondant. Il est facilement isolable, même à partir d'échantillons minimes. Tous les autres triterpènes sont des compagnons mineurs du diptérocarpol, qui est ainsi le constituant triterpénique caractéristique du genre *Dipterocarpus*. Cependant, ce n'est pas un constituant de ce genre exclusivement car nous l'avons identifié dans plusieurs autres genres de la même famille.

Les compagnons du diptérocarpol sont tous structuralement très proches de celui-ci. Nous n'attachons guère de signification au fait que nous ayons isolé les uns ou les autres dans certaines espèces seulement: nous avons travaillé avec des échantillons parfois trop peu abondants pour que nous puissions prétendre en avoir reconnu tous les composants. Il n'a été possible d'isoler ces triterpènes mineurs que dans les échantillons les plus abondants: les eaux-mères de cristallisation du diptérocarpol ont alors été chromatographiées très soigneusement.

En ce qui concerne les sesquiterpènes, les résultats sont plus complexes. Nous pouvons tout d'abord distinguer deux groupes d'espèces, les unes contenant les hydrocarbures tricycliques apparentés: α- (4), β-gurjunènes (5) et alloaromadendrène (7); les autres contenant les hydrocarbures mono- et bicycliques: humulène (1) et caryophyllène (2).

Mais des divisions intermédiaires existent aussi, et si l'on tient compte de toutes les variantes, on doit diviser le genre *Dipterocarpus* en six groupes, selon le schéma dichotomique suivant:

Sesquiterpènes A: α-gurjunène (4), calarène (β-gurjunène) (5), alloaromadendrène (7), cypérène (8).

Sesquiterpènes B: caryophyllène (2), humulène (1), copaène (3), farnésane (10).

A. Sesquiterpènes A présents:
   a. Sesquiterpènes B absents—Groupe I
   a. Sesquiterpènes B aussi présents—α
      α. Copaène absent—Groupe II
      α. Copaène présent—Groupe III

B. Sesquiterpènes A absents, sesquiterpènes B présents:
   b. Farnésane absent—β
      β. Copaène absent—Groupe IV
      β. Copaène présent—Groupe V
   b. Farnésane présent—Groupe VI

N.B. Le γ-gurjunène (6) n'a été isolé que dans deux espèces, *D. intricatus* et *D. dyeri*, mais étant donné que nous ne l'avions pas recherché systématiquement dans les autres espèces, nous ne pouvons en tenir compte dans la classification.

Deux espèces, *D. alatus* et *D. turbinatus*, contiennent l'hydrocarbure inconnu HX[1], qui n'a cependant pas été recherché systématiquement, et pourrait être plus répandu (faibles quantités).

[17] J. McLean et W. E. Watts, *J. Org. Chem.* **25**, 1263 (1960).
[18] L. B. de Silva, S. Rodrigo et R. O. B. Wijesekera, *J. Sci. Ind. Res.* (*India*) **21B**, 403 (1962).
[19] M. Palmade et J. Streith, Résultats non publiés. S. Nagahama (Fukuoka) Communication personnelle.

Les espèces étudiées jusqu'ici se répartissent ainsi:*

Groupe I: *alatus, baudii, cornutus, dyeri, fagineus, humeratus, intricatus, jourdainii, sublamellatus.*

Groupe II: *acutangulus, artocarpifolius, borneensis, chartaceus, geniculatus* s.sp. *geniculatus* et *grandis, grandiflorus, hispidus, palembanicus, pseudofagineus, sarawakensis, stellatus* s.sp. *stellatus,*† *tuberculatus, verrucosus.*†

Groupe III: cf. *fagineus, obtusifolius,* cf. *palembanicus, warburgii.*

Groupe IV: *appendiculatus, concavus, confertus, costatus, geniculatus* s.sp. *geniculatus, glandulosus, gracilis, hasseltii, indicus, nudus, oblongifolius, pilosus, rigidus, stellatus* s.sp. *parvus, trinervis.*

Groupe V: *caudiferus.*

Groupe VI: *zeylanicus.*

CONCLUSION

Nous pensons avoir, dans ce travail, montré l'intérêt des méthodes chimio-taxonomiques, même pour l'étude de genres peu accessibles. Il restera à examiner si les renseignements apportés ici peuvent être pratiquement utilisés pour l'étude botanique du genre *Dipterocarpus*, ou son exploitation commerciale. Notons simplement que, grâce à la chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse, il est possible de se faire une première idée de la composition d'une résine de *Dipterocarpus* en quelques minutes, sur un échantillon très petit. En fait, il est probable que peu de travail serait nécessaire pour rendre les méthodes analytiques utilisables sur le terrain.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits isolés, à l'exclusion de ceux que nous avions déjà trouvés dans des espèces du genre *Doona*.[1] Les abréviations sont les mêmes que dans l'article précédent. Les dichroïsmes circulaires ont été mesurés dans le dioxanne avec un Dichrographe Jouan-Roussel, et sont exprimés en $\Delta\epsilon$.

α-Gurjunène (4). Origine, isolement et structure: cf. réf. 7. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=2$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1660, 1200, 1125, 1062 et 935 cm^{-1}. CCM: coloration violette par pulvérisation avec H_2SO_4 50% et chauffage à 120°. Chrom. fonctionnelle: nombreux produits, dont un glycol très polaire, par action de l'acide perphtalique (cf. réf. 7).

Calarène (5) (*β*-gurjunène). Origine, isolement et structure: cf. réf. 8. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=2$ min. 25 sec. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1665, 990, 832, 770, 735 cm^{-1}. CCM: coloration verte par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle un époxyde.

γ-Gurjunène (6). Origine: Résine de *D. dyeri* Pierre. Isolement et structure: cf. réf. 9. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t=3$ min (identique à l'alloaromadendrène). Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1790, 1640, 1220, 1180, 1170, 895, 830 cm^{-1}. CCM: coloration *violette* par révélation comme ci-dessus. Chrom. fonctionnelle: un spot polaire par époxydation.

* Pour une espèce, *D. turbinatus*, des échantillons d'origine différente ont donné des résultats différents. Nous ne pouvons pour l'instant résoudre cette contradiction, et provisoirement cette espèce sera laissée en dehors de toute classification.

† Les échantillons de résines de ces deux espèces ne contenaient que des traces d'α-gurjunène et d'alloaromadendrène.

Alloaromadendrène (7). Origine: Résine de *D. grandiflorus* Blanco. Isolement: Chromatographie sur silice ou alumine; cette résine contient l'alloaromadendrène pur à plus de 95 pour cent dans la fraction sesquiterpénique. Structure: L'ozonolyse donne l'alloapoaromadendrone F = 71–72°, $\Delta\epsilon_{295} + 0{,}27$, qui donne, par traitement alcalin, l'épimère l'apoaromadendrone F = 83–84°, $\Delta\epsilon_{294} - 0{,}53$. Cette dernière a été identifié avec un échantillon authentique, aimablement fourni par le Dr. Y. R. Naves (Vernier-Genève). Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 3$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1640 et 1130 cm^{-1}. CCM: coloration *violette* par révélation comme ci-dessus.

Cypérène (8). Origine: Résine de *D. artocarpifolius* Pierre. Pour notre étude structurale, le cypérène a été isolé de l'essence de *Cyperus rotundus* L. Isolement: Chromatographies successives (SiO_2, $AgNO_3$) des fractions riches en α-gurjunène. Séparation très difficile. Structure: Déduite du spectre de RMN et de réactions de dégradation; identifié au cypérène, de structure alors inconnue, par RMN. La structure du cypérène (8) a entre-temps été établie;[11a] sa stéréochimie également.[11b] Nos propres études structurales[11c] sont en accord avec la structure (8). Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 2$ min. Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1690, 1060 et 985 cm^{-1}. CCM: coloration *jaune* par révélation comme ci-dessus.

Epoxyde de caryophyllène (9). Origine: Résine de *D. zeylanicus* Thw. Isolement: Chromatographie sur alumine; élution par l'éther (10%) dans l'éther de pétrole. Purifié par CCM préparative sur silice. Structure: Déduite du spectre de RMN; confirmée par comparaison avec un échantillon authentique (i.r., RMN). Caractérisation: Spectre i.r.: bandes caractéristiques à 1635, 895, 865 cm^{-1}. CCM: coloration *bleue* par révélation comme ci-dessus.

Farnésane (10). Origine: Comme ci-dessus. Isolement: Chromatographie sur silice imprégnée de nitrate d'argent (10%). Elué à l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre de masse ($m/e = 212$). Confirmée par identification avec un échantillon authentique obtenu par hydrogénation-hydrogénolyse du farnésol (i.r., RMN). Nous ne savons pas si le farnésane naturel est ou non un mélange de diastéréoisomères. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 1$ min 10 sec. CCM: Pas de coloration sur plaque par révélation comme ci-dessus.

Triméthyl-2,6,10 *dodécène*-2 (*Hexahydrofarnésène*) (11). Origine: Comme ci-dessus. Isolement: Comme ci-dessus. Elué à 5% d'éther dans l'éther de pétrole. Structure: Déduite du spectre de RMN et du spectre de masse ($m/e = 210$). Confirmée par hydrogénation catalytique en farnésane, identifié par spectre de masse. Caractérisation: Chrom. gazeuse: $t_H = 1$ min 30 sec. CCM: coloration *vert-jaune* par révélation comme ci-dessus.

Diptérocarpol (12), *dammarènediol*-3β,20ξ_2 (13), *dammaradiénone* (14) cf. réf. 14, 15. Dans *toutes* les espèces étudiées, le diptérocarpol est obtenu par cristallisation directe du "sédiment" de la résine.

20ξ_2-*Ocotillone* (15). Origine: Résine de *D. hispidus* Thw. Isolement: CCM préparative, cf. plus loin. Structure: Déduite du spectre de RMN, du dichroïsme circulaire et de l'analyse. Confirmée par réduction ($NaBH_4$) en "ocotillol", identifié avec un échantillon authentique, aimablement fourni par le Professeur E. W. Warnhoff (London, Ontario) (F, i.r., RMN) et par comparaison des acétates correspondants et des trinorlactones[14–16] obtenues par oxydation chromique (F, i.r., RMN). Caractérisation: cf. plus loin.

20ξ_1-*Ocotillone* (16). Origine et isolement: Comme ci-dessus. Structure: Spectre de RMN, DC et analyse *identiques* à ceux de la 20ξ_2-ocotillone (15). Oxydé en trinorlactone-20ξ_1 (F, $[\alpha]_D$). Caractérisation: cf. plus loin.

Isolement des Ocotillones de D. hispidus *Thw.*

Résine de *D. hispidus* (150 g). Extraction par benzène à reflux. Filtration. Filtrat évaporé sur "Clarcel" pour obtenir une poudre perméable, mise en tête d'une colonne d'alumine (1600 g). L'éther de pétrole élue les sesquiterpènes (60 g); le benzène élue les triterpènes (20 g); l'éther élue 10 g de produits non cristallisés. Les acides restent sur la colonne. Triterpènes rechromatographiés sur alumine (1000 g). L'éther dans l'éther de pétrole élue, à 5%, 100 mg de dammaradiénone (14), à 10% 15 g de diptérocarpol (12), à 13% un mélange de diptérocarpol, des ocotillones (15 et 16) et de dammarènediol (13) (2 g). Cristallisation fractionnée dans l'éther–éther de pétrole pour éliminer le diptérocarpol. Eaux-mères (1,4 g) chromatographiées sur alumine (200 g). L'éther (15%) dans l'éther de pétrole élue la 20ξ_2-*ocotillone* (15) (1 g); puis un mélange (250 mg) de 20ξ_1-ocotillone (16) et de dammarènediol. CCM préparative sur silice: séparation de traces de dammarènediol et 200 mg de 20ξ_1-ocotillone (16).

20ξ_2-*Ocotillone* (15). F = 165°; $[\alpha]_D$ + 63°. $\Delta\epsilon_{295}$ + 0,73; $\Delta\epsilon_{284}$ + 0,64. Analyse: $C_{30}H_{50}O_3$. Calc.: C, 78,55; H, 10,99; Tr., 78,73; 10,71%.

20ξ_2-*Ocotillol*: Par réduction de (15) ($NaBH_4$, MeOH). F = 200°; $[\alpha]_D$ + 30° (Litt. F = 198–200°; $[\alpha]_D$ + 28°[16]). Spectre i.r. identique à celui d'un échantillon authentique. *Acétate*: F = 258–260°; $[\alpha]_D$ + 45° (Litt. F = 260–261°; $[\alpha]_D$ + 41°[16]). *Trinorlactone*: Par oxydation chromique de l'acétate.[16] F = 249–250°; $[\alpha]_D$ + 45° (Litt. F = 242–245,5°; $[\alpha]_D$ + 42°[16]). Spectre i.r. identique à celui d'un échantillon authentique.

20ξ_1-*Ocotillone* (16). F = 186°; $[\alpha]_D$ + 50°. $\Delta\epsilon_{295}$ + 0,69. Spectre de RMN indiscernable de celui de (15). Spectre i.r. différent. Analyse: $C_{30}H_{50}O_3$. Calc.: C, 78,55; H, 10,99; Tr., 78,29; 10,71%.

20ξ_1-*Ocotillol*: Par réduction de (16) ($NaBH_4$, MeOH). F = 205°; $[\alpha]_D$ + 18°. Analyse: $C_{30}H_{52}O_3$. Calc. C, 78,20; H, 11,38; Tr., 78,16; 11,18%. *Acétate*: F = 220°. Analyse: $C_{32}H_{54}O_4$. Calc.: C, 76,44; H, 10,38; Tr., 76,33; 10,42%. *Trinorlactone*: Par oxydation chromique de l'acétate. F = 275–278°; $[\alpha]_D$ + 31° (Litt. F = 278–279°; $[\alpha]_D$ + 28°). Analyse: $C_{29}H_{46}O_4$. Calc. C, 79,94; H, 10,11; Tr., 79,97; 10,16%.

Remerciements—Nous remercions les différents collègues qui nous ont fourni des échantillons ou nous ont aidé pour leur récolte, et qui sont mentionnés dans le texte. Ce travail a été aidé par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Contrat 63 FR. 035 AI).

C H A P I T R E I V

CONSTITUANTS DES GENRES *ANISOPTERA* KORTH., *COTYLELOBIUM* PIERRE, *DRYOBALANOPS* GAERTN.F. ET *UPUNA* SYM *

* Notre contribution comprend l'étude des genres *Anisoptera* et *Dryobalanops*.

ÉTUDES CHIMIO-TAXONOMIQUES DANS LA FAMILLE DES DIPTÉROCARPACÉES—III.*

CONSTITUANTS DES GENRES *ANISOPTERA* KORTH., *COTYLELOBIUM* PIERRE, *DRYOBALANOPS* GAERTN.F. ET *UPUNA* SYM.

NORMAN G. BISSET,† MIGUEL A. DIAZ-PARRA, CHARLES EHRET et GUY OURISSON

Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg, France (Laboratoire Associé au C.N.R.S.)

(*Reçule* 19 *Avril* 1967)

Résumé—Les sesquiterpènes, et partiellement les triterpènes d'*Anisoptera* Korth. (10 espèces sur 13–20), de *Cotylelobium* Pierre (3 espèces sur 5–8), de *Dryobalanops* Gaertn.f. (3 espèces sur 7–10) et d'*Upuna* Sym. (espèce unique) ont été étudiés. Les substances (1)–(14) et quatre sesquiterpènes inconnus (W, X, Y, Z) ont été isolés. Le genre *Anisoptera* est caractérisé par les sesquiterpènes (1), (3) et (4); *Cotylelobium* par (1), (2), (3), (4), (5) et X; *Dryobalanops* par (1) et (2), sauf *Dr. oblongifolia*, qui contient (6), (7), W et Z; *Upuna* par (1), (3), (4) et (5). Quelques remarques générales sont présentées sur les régularités chimiques dans la famille des Diptérocarpacées.

Abstract—We have studied the occurrence of sesquiterpenes and, in part, triterpenes, in *Anisoptera* Korth. (10 sp.), *Cotylelobium* Pierre (3 sp.), *Dryobalanops* Gaertn.f. (3 sp.) and *Upuna* Sym. (the only species). Eight known sesquiterpenes, eight known triterpenes and four new sesquiterpenes have been isolated. The genera studied are chemically homogeneous and distinct from one another, except for *Dryobalanops* in which *D. oblongifolia* is chemically distinct from the other two species. The occurrence of *hydro*sesquiterpenes already noted in *Dipterocarpus*, is one of the characteristics of the family, as is the occurrence of dammarane derivatives and of a limited series of polyterpenes. Of the eight genera already studied, only *Dipterocarpus* is characterized, at the triterpene level, by the quasi-exclusive occurrence of dipterocarpol.

INTRODUCTION

LES deux articles précédents de cette série[1,2] ont défini le cadre de notre étude des résines des Diptérocarpacées, et précisé les méthodes utilisées dans la recherche des sesquiterpènes et des triterpènes. Nous avons décrit le cas d'un petit genre, dont les différentes espèces fournissent des résines de même composition en polyterpènes (*Doona* Thw.), et le cas d'un grand genre (*Dipterocarpus* Gaertn.f.), dans lequel les triterpènes présentent une homogénéité quasi-parfaite, cependant que la nature des sesquiterpènes isolés permet de répartir les espèces du genre en plusieurs groupes.

Nous décrivons maintenant notre étude de plusieurs autres genres. Malheureusement, nous n'avons pu la pousser aussi loin que dans les cas précédents, par suite des faibles quantités de résines disponibles. En particulier, les échantillons dont nous disposions étaient pour la plupart riches en polymères ("résènes"), rendant difficile la séparation chromatographique des triterpènes, qui n'ont ainsi pas pu être étudiés à notre satisfaction.

* I et II: réfs. 1 et 2.

† Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette.

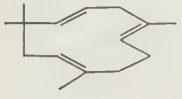
[1] M. A. DIAZ, G. OURISSON et N. G. BISSET, *Phytochem.* **5**, 855 (1966).

[2] N. G. BISSET, M. A. DIAZ, C. EHRET, G. OURISSON, M. PALMADE, F. PATIL, P. PESNELLE et J. STREITH, *Phytochem.* **5**, 865 (1966).

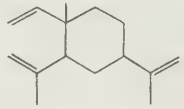
Les échantillons dont nous disposions avaient été en grande partie récoltés par l'un de nous (N.G.B.) au cours d'une mission dans le Sud-Est Asiatique.* L'aide de plusieurs collègues, dans les pays visités, a déjà été signalée avec reconnaissance.[1,2] Par ailleurs, des échantillons nous ont été fournis par les Services Forestiers des Philippines et de Thaïlande, grâce à l'aimable entremise de Mmes les Professeurs G. Aguilar-Santos et L. Olivero-Belardo (Manille) et du Dr K. Jewers (Bangkok).

Des spécimens d'herbier ont été obtenus pour la plupart des espèces, et seront déposés à la fin de notre étude dans un herbier de référence. Comme dans les cas antérieurs[1,2] l'identification présente, dans cette étude, des difficultés particulières pour des raisons liées à la nature des arbres, des forêts, et des pays d'origine. Nous avons multiplié les précautions pour assurer une identification aussi sérieuse que possible.[1,2]

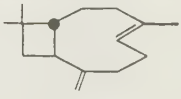
Les constituants que nous avons isolés ont presque tous déjà été caractérisés précédemment. Parmi les sesquiterpènes, nous avons retrouvé (et caractérisé par les méthodes déjà décrites[1,2]): l'humulène (1), le β-élémène (2), le caryophyllène (3) et son époxyde (3'), le copaène (4), l'α-gurjunène (5), l'allo-aromadendrène (6), le cypérène (7), un hydrocarbure inconnu, déjà repéré dans *Doona*[1] et baptisé hydrocarbure X, et trois sesquiterpènes apparemment nouveaux, que nous appelons Y, Z et W (les deux premiers, Y et Z, sont en fait des *dihydro*sesquiterpènes). Les triterpènes isolés comprennent la β-amyrine (8), le ψ-taraxastérol (9), l'aldéhyde† et l'acide ursolique (10) et (11), et des dérivés du dammarane‡: hydroxy-dammarénone-20R ou 20S,[3] dammarène-diol-20R ou 20S3, ocotillones-20R et 20S (14)



(1)



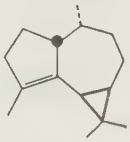
(2)



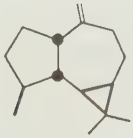
(3)

(3')

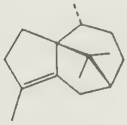
(4)



(5)



(6)



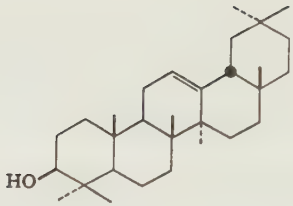
(7)

*Mission C.N.R.S. du 9 Avril au 6 Septembre 1964, organisée avec l'appui de la Section de Chimie Organique du Comité National de la Recherche Scientifique.

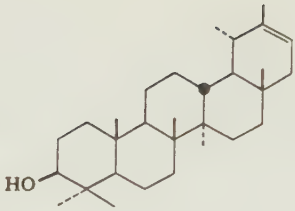
† Cet aldéhyde triterpénique est le produit dit "alcool X'", qui avait été isolé de *Doona*.[1] Nous l'avons identifié par les méthodes décrites en Partie Expérimentale.

‡ Nous ne savons pas distinguer les séries "I" (20R) et "II" (20S) par chromatographie en couche mince. Nos résultats concernant le diptérocarpol et le dammarène-diol, qui n'ont été identifiés ici que par cette méthode, laissent par conséquent indéterminée la configuration en C-20.

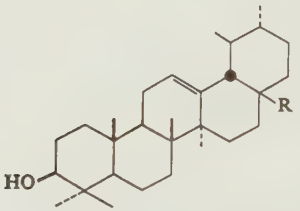
[3] J. F. Biellmann, *Tetrahedron Letters* 4803 (1966); M. Nagai, O. Tanaka and S. Shibata, *Tetrahedron Letters* 4797 (1966).



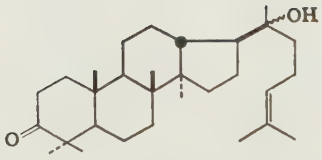
(8)



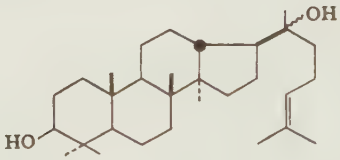
(9)



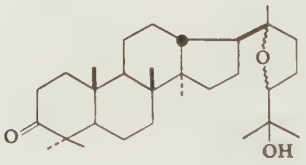
(10) R=COOH
(11) R=CHO



(12)
20αOH: 20R
20βOH: 20S



(13)
20αOH: 20R
20βOH: 20S



(14)
20αO: 20R
20βO: 20S

Anisoptera *Korth.* (Ch. E.)*

Le genre *Anisoptera* comprend 13 espèces selon Ashton,[4] 15–20 selon Wyatt-Smith.[5] Ces très grands arbres sont répartis de la Birmanie aux Philippines et à l'archipel de la

* Nous préciserons ainsi les initiales du responsable de l'étude de chaque genre.

[4] P. S. Ashton, *Manual of the Dipterocarp Trees of Brunei State.* Oxford University Press, London (1964).
[5] J. Wyatt-Smith, *Malayan Forester* **18**, 72 (1955).

Louisiade, la Malaisie, Sumatra et Bornéo renfermant plus de la moitié des espèces. Ce genre a une faible importance économique, la forte teneur du bois en silice le rendant difficile à scier. En outre *Anisoptera* ne forme pas de peuplements denses, mais au contraire les arbres sont souvent isolés, à de grandes distances les uns des autres dans la forêt à Diptérocarpes. La récolte de quantités importantes de résine ("dammar") est donc difficile.

Nous avons examiné 19 échantillons, provenant de 10 espèces (Tableau 1). Leur origine est précisée sur le Tableau 2.

TABLEAU 1. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Anisoptera* Korth.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon*	Date de récolte
1	*A. aurea* Foxw.	R (18 g–3,5 g)	Février 1960
2	*A. costata* Korth.	R (3 g–350 mg)	Juin 1964
3		R (100 g–7 g)	Mai 1964
		R (12 g–1,5 g)	Décembre 1965
4		B+R (5 g–420 mg)	Juin 1964
5		R (4 g–300 mg)	Juin 1960
6	*A. curtisii* Dyer	R (60 g–9 g)	Août 1964
7	*A. glabra* Kurz	R (3 g–700 mg)	Mars 1965
8	*A. grossivenia* v. Sl.	B+R (22 g–2 g)	Juin 1964
9		B+R (21 g–2 g)	Juin 1964
10		R (12 g–400 mg)	Juin 1964
11	*A. laevis* Ridl.	B+R (25 g–100 mg)	Août 1964
12		B+R (15 g–1,5 g)	Août 1964
13		R (15 g–1 g)	Jüillet 1964
14		B+R (5 g–100 mg)	Jüillet 1964
15		R (70 g–3,6 g)	Août 1964
16	*A.* cf. *laevis* Ridl.	B+R (4 g–350 mg)	Juin 1964
17	*A. megistocarpa* v. Sl.	R (50 g–1,3 g)	Août 1964
18	*A. oblonga* Dyer	R (1,8 g–500 mg)	Octobre 1964
19	*A. thurifera* (Blco) Bl.	R (17 g–2 g)	Février 1965

* B: bois; R: résine; les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 2

	Origine des espèces analysées: Genre *Anisoptera* Korth.	No. d'ordre
Sabah	Tawau, Réserve Agronomique, Route de la colline Quoin, mile 14–16½	2
	Route de Beaufort à Weston	10
	Sandakan, Réserve Forestière de Sepilok, Jalan Ujong Tanjong	3 (Arbre NT 266), 5
	Pulan Banggi, Sungai Limbuak, SE de Kampong Limbuak Darat	4
	Sungai Lubuk, Telupid, S et SE du camp des Nations Unies, Sungai Melian et Bukit Gambaran	16
Sarawak	Parc National de Bako, Jalan Serait	8, 9
	Batang Rejang, Bukit Raya, côte Sud-Est	14
	Batang Rejang, Bukit Raya, crête vers le sommet (env. 600 m)	13
Malaisie	Kedah, Kulim, Réserve Forestière de Guinong Inas	15
	Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	6, 12, 17
	Selangor, Réserve de la Jungle Vierge d'Ulu Gombak	11
Thaïlande	Bangkok, Forest Herbarium, Service Forestier Royal	18
	Régions de Prae et Pitsamlok, Service Forestier Royal	7
Philippines	Luçon, Province de Quezon, Llavac	1, 19

*Constituants Sesquiterpéniques d'*Anisoptera (*Tableau* 3)

Ils ont été identifiés comme pour les genres *Doona*[1] et *Dipterocarpus*.[2] Tous les échantillons étudiés contiennent humulène (1), caryophyllène (3) et copaène (4). L'allo-aromadendrène (6) est présent dans plusieurs échantillons, mais par exemple les résines d'*A. costata* ne le contiennent que dans deux cas sur quatre étudiés. Les raisons de cette irrégularité sont peu claires. Les échantillons dans lesquels l'allo-aromadendrène n'a pu être mis en évidence appartiennent bien à l'espèce *A. costata*. Cependant, le Dr. W. Meijer de Sandakan fait remarquer que le concept de cette espèce est peut-être trop vaste, si bien que les échantillons qui contiennent l'allo-aromadendrène pourraient appartenir à une autre espèce. Quoi qu'il

Tableau 3. Composition des resines d'*Anisoptera* Korth.

Sesquiterpènes

No. ordre	Noms des espèces	Humulène (1)	Caryo-phyllène (3)	Copaène (4)	Allo-arom-adendrène (6)	Hydr. X	Hydr. Y
1	*A. aurea*	PEIG-15	PEIG-45	PG-5	PIG-20	PIG-10	
2	*A. costata* (2 éch.)	PEG-15	PEG-15	PG-10	PEIG-45		
3		PEG-30	PEIG-60	G-trace			
4		PG-15	PEG-20	PG-20	PEIG-30		
5		PIG-25	PEIG-60	G-2		PG-10	
6	*A. curtisii*	PIG-20	PEIG-40	PG-2		PG-10	
7	*A. glabra*	PG-10	PEIG-50	EG-2		PGI-35	
8	*A. grossivenia*	PEIG-15	PEG-35	PG-5		PG-25	
9		PIG-25	PEIG-50	PG-5		PG-10	
10		PG-20	PEG-50	PG-5		PG-20	
11	*A. laevis*	PG-20	PEG-20	PG-10		PG-20	PG-30
12		PIG-15	PEIG-35	G-15		G-trace	PG-20
13		PIG-30	PEIG-60	G		G-trace	G
14		IG-7	PEIG-20	G-10		PG-5	PG-15
15		PG-10	PEIG-30	PG-30		PG-25	G
16	*A.* cf. *laevis*	G-5	PEG-10	PG-40	PEIG-25	PG-10	G-5
17	*A. megistocarpa*	PIG-25	PEIG-35	PG-15		PG-10	PG-10
18	*A. oblonga*	PEG-10	PEG-25	PG-2	PEG-60		
19	*A. thurifera*	PEIG-20	PEIG-45	PG-5	PIG-25		

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxydation, P; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs évalués par la méthode G).

Triterpènes: *A. costata* et *A. grossivenia*, contiennent du diptérocarpol (12) et du dammarènediol (13) (identifiés uniquement par chromatographie sur couche mince).

en soit, un problème botanique demeure, dont la solution nécessite l'étude d'un matériel botanique plus important. Nous ignorons aussi les raisons qui expliquent la présence erratique dans ce genre de l'hydrocarbure inconnu dit "X", déjà isolé dans *Doona*.[1] Un autre hydrocarbure de structure inconnue, que nous appellerons hydrocarbure "Y", a été trouvé uniquement dans *A. laevis*, *A.* cf. *laevis* et *A. megistocarpa*.

L'ensemble de ces résultats dénote une grande homogénéité du genre *Anisoptera*, et son analogie avec *Doona* et *Dipterocarpus* par la nature des produits rencontrés, mais son caractère propre par la combinaison, nouvelle, des sesquiterpènes (1), (3) et (4). Il n'est pas question, sur la base de nos résultats, d'attribuer à cette combinaison une signification spécifique précise, ni de diviser *Anisoptera* en sections. En particulier, les deux sections reconnues sur une base morphologique (*Glabrae* et *Pilosae*) ne correspondent pas à une

dichotomie sur le plan des sesquiterpènes. *A. laevis* et cf. *laevis* (section *Glabrae*) contiennent bien l'hydrocarbure Y, mais *A. megistocarpa*, qui le contient aussi appartient à la section *Pilosae*.

Cotylelobium *Pierre* (M.A.D.P.)

Le genre *Cotylelobium* comprend 5 espèces d'après Ashton,[4] 8 d'après Meijer et Wood,[6] réparties entre Ceylan, le péninsule Indochinoise, la Malaisie et l'Indonésie. Il est, par endroits, exploité pour son bois ("resak"), semblable à celui de *Vatica*.

Nous n'en avons examiné que trois espèces (Tableau 4 et 5). La composition de ces espèces en sesquiterpènes est complexe et homogène (Tableau 6): humulène (1), β-élémène

TABLEAU 4. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES. GENRE *Cotylelobium* Pierre

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de la récolte
1	*C. burckii* (Heim) Heim	R	Juin 1964
2		E+R (24 g–890 mg)	Juin 1964
3		R (2,5 g–47 mg)	Juin 1964
4		R (8 g–590 mg)	Juin 1964
5		E+R (30 g–300 mg)	Juin 1964
6	*C. malayanum* v.Sl.	E+R (21 g–280 mg)	Juin 1964
7		R (8 g–354 mg)	Août 1964
8	*C. melanoxylon* (Hook.f.) Pierre	E+R (25 g–400 mg)	Juin 1964

E: écorce; R: résine; Les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 5

	Origine des espèces analysées: Genre *Cotylelobium* Pierre	No. d'ordre
Sarawak	Parc National de Bako, Jalan Delima	1
	Parc National de Bako, Jalan Lintang	2–6
	Kuching, route de Penrissen, mile 12,5, Arboretum de Semengoh	8
Malaisie	Trengganu, Kemaman, Rasau Kerteh, Réserve Forestière, d'Ulu Chukai	7

(2), caryophyllène (3), copaène (4), α-gurjunène (5) et hydrocarbure X sont présents dans tous les échantillons suffisamment importants pour être valablement étudiés. La présence de traces d'alloaromadendrène (6) est probable dans *C. malayanum* et *C. melanoxylon*.

De même, les trois espèces étudiées de *Cotylelobium* sont très homogènes du point de vue des triterpènes (Tableau 6): tous les échantillons contiennent l'aldéhyde ursolique (10), l'acide correspondant (11) (sauf dans un cas), et le dammarènediol* (13). Le diptérocarpol* (12) n'a pas été isolé, mais il semble présent dans tous les échantillons (tache au R_F correspondant en CCM). Il en est de même pour le ψ-taraxastérol (9) qui, lui, a été cependant isolé dans *un* cas.

* 20-R ou 20-S. Cf. remarque p. 1396.

[6] G. H. S. WOOD et MEIJER, *Dipterocarps of Sabah* (Sabah Forest Record No. 5). Forest Department, Sandakan (1964).

TABLEAU 6. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Cotylelobium* Pierre

No. d'ordre		*Constituants sesquiterpéniques*						
		Humulène (1)	β-Élémène (2)	Caryophyllène (3)	Copaène (4)	α-Gurjunène (5)	Alloaromadendrène (6)	Hydr. X
1	*C. burckii*	PG-15	G-10	PG-30	G-5	PG-10		G-25
2		PG-15	G-10	PEG-55	G-5	EG-15		G (traces)
3		G (traces)	G-20	EG-15	G-10	PEG-30		G-25
4		PG-15	G-5	PEG-45	G-5	PEG-10		G-20
5		G		G				
6	*C. malayanum*	G-10	PG-15	PEG-10	EG-15	PEG-20	G?	G-30
7				G	G	EG	G?	
8	*C. melanoxylon*	G		G		EG	G?	

		Constituants triterpéniques				
		ψ-Taraxasterol (9)	Aldéhyde ursolique (10)	Acide ursolique (11)	Hydroxydammarénone (12)	Dammarènediol (13)
1	*C. burckii*		P (traces)	P (traces)		P
2		A	PA		P (traces)	P
3			P	P		P
4			P (traces)	P		P
5			P	P (traces)		P
6	*C. malayanum*		P	P	P	P

Les constituants ont été caractérisés par les méthodes suivantes: P: chromatographie sur couche mince; G: chromatographie gazeuse; E: époxydation et P; A: acétylation et P.

Les nombres indiquent les pourcentages approximatifs, évalués par la méthode G. Tous les échantillons présentent en P une tache de même R_f et couleur que l'hydroxydammarénone (12) prise comme référence, mais qui peut aussi correspondre à la β-amyrine (8) ou au ψ-taraxastérol (9).

En résumé, les quelques échantillons étudiés sont étroitement apparentés les uns aux autres, et ont nettement, par la nature de leurs constituants, un "air de famille" en commun avec les autres Diptérocarpées étudiées jusqu'ici. Ils ne présentent aucun autre caractère original que leur complexité.

Dryobalanops *Gaertn.f.* (Ch. E.)

Les sept[4] ou dix[6] espèces de ce genre sont réparties en Malaisie et en Indonésie. Ces arbres gigantesques—jusqu'à 70 m de hauteur—fournissent un bois de construction très utilisé ("kapur"). Ils produisent aussi le "camphre de Bornéo", c.à.d. le bornéol.

Nous avons étudié trois espèces (Tableaux 7 et 8) dont la composition semble variable. Du point de vue des sesquiterpènes (Tableau 9), deux espèces, *D. aromatica* et *D. beccarii* sont caractérisées par l'association humulène (1)-caryophyllène (2), éventuellement accompagnée d'époxyde de caryophyllène (3′) et de copaène (4). Par contre, *D. oblongifolia* ne contient *aucun* de ces sesquiterpènes: l'alloaromadendrène (6) domine, accompagné de cypérène (7) et de deux hydrocarbures encore inconnus, dont la structure est à l'étude et que nous appelons "hydrocarbure W" et "hydrocarbure Z". Dans cette même espèce, nous avons pu isoler les *deux* ocotillones, 20R 20S, (14). Par contre, dans les deux autres

espèces les triterpènes n'ont pas pu être caractérisés, en grande partie par suite des petites quantités disponibles.* Le bornéol n'a pas été décelé; c'est le constituant le plus volatil.

TABLEAU 7. LISTE DES ESPÈCES ANALYSÉES; GENRE *Dryobalanops* Gaertn.f.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon*	Date de récolte
1	*D. aromatica* Gaertn.f.	B+R (100 g–1,1 g)	Août 1964
2		B+R (3 g–600 mg)	Août 1964
3		B+R (5 g–500 mg)	Août 1964
4	*D. beccarii* Dyer	B+R (6,5 g–200 mg)	Mai 1964
5	*D. oblongifolia* Dyer	B+R (20 g–5 g)	Juillet 1964

* B: bois; R: résine; les nombres entre parenthèses correspondent respectivement aux poids de l'échantillon disponible et de l'extrait sesquiterpénique total isolé.

TABLEAU 8

Origine des espèces analysées : Genre *Dryobalanops* Gaertn.f.		No. d'ordre
Sabah	Sungai Labuk, Telupid, Sud du camp des Nations-Unies, vers Gunong Patud	4
Sarawak	Batang Rejang, Bukit Raya, côté Sud-Est	5
Malaisie	Trengganu, Kemaman, Rasan Kerteh, Réserve Forestière d'Ulu Chukai	1
	Selangor, Réserve Forestière de Kanching, Parc Templer, près de la cascade	2, 3

TABLEAU 9. COMPOSITION DES RÉSINES DE *Dryobalanops* Gaertn.f.

No. d'ordre	Noms des espèces	Humulène (1)	Caryophyllène (3)	Copaène (4)	Allo-aromadendrène (6)	Cypérène (7)	Hydr. Z	Hydr. W
1	*D. aromatica* f.*	PIG-40	PIG-60					
2		PIG-45	PIG-55					
3		PIG-40	PIG-60					
4	*D. becarii*	PEG	PEG	PIG				
5	*D. oblongifolia*				PIG-30	PIG-20	PIG-20	PIG-25

P: chromatographie sur couche mince; I: spectre infra-rouge; E: époxydation et P; G: chromatographie en phase gazeuse (les nombres indiquent les pourcentages approximatifs évalués par la méthode G).

Triterpènes: D. aromatica contient du diptérocarpol (12) et *pas* d'ocotillones (Dr. H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala-Lumpur, communication personnelle).[7] *D. oblongifolia* contient les deux ocotillones (14), isolées par les méthodes décrites dans la référence.[2]

* La fraction sesquiterpénique d'un échantillon de *D. aromatica* (fourni par le Dr H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala-Lumpur) ne contient également que du caryophyllène et de l'humulène.

Upuna *Sym.* (M.A.D.P.)

Ce genre est monospécifique et n'existe qu'à Bornéo. Ces arbres atteignant jusqu'à 55 m de haut fournissent des bois de construction de très haute qualité, mais d'usage surtout local.

* Le Dr. H. T. Cheung, Université de Malaisie, Kuala Lumpur, étudie les triterpènes de *D. aromatica*; nous lui sommes reconnaissants de nous avoir signalé la présence de diptérocarpol dans cette espèce.

[7] H. T. CHEUNG, *Tetrahedron Letters*, No. 29, 2807 (1967).

Le Tableau 10 résume les résultats de nos analyses. Les sesquiterpènes d'*U. borneensis* comprennent à nouveau humulène (1), caryophyllène (3), copaène (4), α-gurjunène (5) et hydrocarbure X. Les triterpènes comprennent la β-amyrine (8), le ψ-taraxastérol (9), l'aldéhyde ursolique (10), et le dammarène-diol (13). Le diptérocarpol n'a pas été décelé.

TABLEAU 10. GENRE *Upuna* Sym.

No. d'ordre	Nom de l'espèce	Caractéristiques de l'échantillon	Date de récolte
1	*Upuna borneensis* Sym.	E+R (3,2 g–23 mg)	Août 1964
2		E+R (5,2 g–28 mg)	Août 1964

Origine des échantillons
Malaisie Selangor, Kepong, en dehors de l'Arboretum de l'Institut de Recherches Forestières.

Composition des résines d'*Upuna* Sym.

No. d'ordre	Constituants sesquiterpéniques				
	Humulène (1)	Caryophyllène (3)	Copaène (4)	α-Gurjunène (5)	Hydr. X
1	PG-20	PG-30	G (traces)	PG-35	G-15
2	PG-15	PG-30	G-5	PG-35	PG-15

	Constituants triterpéniques			
	β-Amyrine (7)	ψ-Taraxasterol (8)	Aldéhyde ursolique (9)	Dammarène -diol (12)
1	A	A	P	P (traces)
2	A	A	P	P (traces)

CONCLUSION

Etat actuel des études chimio-systématiques dans la famille des Diptérocarpacées.

Notre étude des Diptérocarpacées devra encore englober notamment les deux grands genre *Hopea* et *Shorea*, dont nous ne connaissons pour l'instant que les constituants triterpéniques des dammars commerciaux, provenant d'espèces non identifiées (dérivés du dammarane et du hopane).[8]

Quelques régularités semblent cependant se dessiner dès maintenant. Au niveau de la *famille*, nous trouvons une grande analogie de composition des différents genres, pour les *sesquiterpènes*. Une douzaine de sesquiterpènes (dont quatre restent de structure inconnue) ont été repérés, à l'exclusion de tous les autres. Certains (caryophyllène (3), humulène (1)), très répandus dans la famille, sont aussi très répandus dans d'autres plantes. D'autres (gurjunènes (5), cypérène (7)), sans être présents exclusivement dans les Diptérocarpacées, n'ont que rarement été repérés ailleurs.

[8] J. S. MILLS et A. E. A. WERNER, *J. Chem. Soc.* 3132 (1955); J. S. MILLS, *J. Chem. Soc.* 2196 (1956).

Par ailleurs, le farnésane et le déhydrofarnésane précédemment isolés, comme les hydrocarbures Y et Z, sont des sesquiterpènes *partiellement* ou *totalement hydrogénés*, caractère qui n'a, à notre connaissance, pas été observé dans d'autres familles. Signalons l'isolement de dihydro-et tétrahydrosesquiterpènes dans le mélange obtenu par distillation sèche de la résine de *Shorea robusta*; mais il pourrait s'agir ici de produits de décomposition.[9] Les *triterpènes* sont encore plus caractéristiques de la famille. En effet, dans tous les genres où nous avons pu les étudier, au moins un de ces constituants appartenait au groupe du dammarane, et il en est de même des *Hopea* et des *Shorea* étudiés jusqu'ici. La présence de triterpènes de ce groupe est donc une caractéristique de ces résines.

Au niveau des *genres*, nous pouvons reconnaitre certaines régularités. En effet, chacun des genres étudiés a sa physionomie, du point de vue des constituants présents. Un grand genre comme *Dipterocarpus* est bien sûr beaucoup plus varié dans sa composition sesquiterpénique que les autres genres, plus restreints: du moins est-il p. ex. le *seul* à contenir, dans toutes les espèces, *un* triterpène de loin prédominant, le diptérocarpol. Les autres genres sont chimiquement presque homogènes et différent finalement peu les uns des autres.

PARTIE EXPERIMENTALE

Methodes: Cf.[1,2]

Nous décrivons ici les caractéristiques des produits *nouveaux* isolés. Les autres produits ont tous déjà été décrits dans les deux articles précédents.[1,2]

Hydrocarbure W: $C_{15}H_{24}$

Origine. Résine de *Dryobalanops oblongifolia* Dyer.

Isolement. Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent: élution à l'éther de pétrole contenant 5% d'éther éthylique.

Caractérisation. Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1660, 1320, 1240, 1130, 980, 955 cm^{-1}. Spectre de RMN: 2 singulets à 0,95 ppm (3H) et à 1,01 ppm (3H) [$(CH_3)_2C<$]; 1 doublet à 0,90 ppm (3H) [$CH_3-CH<$]; 1 singulet à 1,5 ppm (3H) ($CH_3-C=C<$); $[\alpha]_D+60°$ ($CHCl_3$); chromatographie sur couche mince: coloration violette par pulvérisation avec H_2SO_4 50% et chauffage à 120°.

Hydrocarbure Y: $C_{15}H_{26}$ (Dihydro*sesquiterpène, spectre de masse*)

Origine. Résine d'*Anisoptera laevis* Ridl.

Isolement. Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent; élution à l'éther de pétrole.

Caractérisation. Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1640, 1300, 1240, 1220, 1205, 1120, 1070, 1030, 980, 950, 940, 860 cm^{-1}; Spectre de RMN: doublets à 0,86 ppm [3H] et à 0,88 ppm (3H) [J=6 Hz, $(CH_3)_2CH-$]; singulet à 1,11 ppm (3H) [$CH_3C<$]; doublet à 1,12 ppm (3H) [J=7 Hz, $CH_3CH<$]; doublet à 5,2 ppm (1H) [J=2 Hz, $-CH=C<$]; $[\alpha]_D-26°$ ($CHCl_3$); chromatographie sur couche mince (CCM): coloration gris-verte par révélation comme ci-dessus.

Structure. À l'étude.

Hydrocarbure Z: $C_{15}H_{26}$ (*Dihydro*sesquiterpène, spectre de masse).

Origine. Résine de *Dryobalanops oblongifolia* Dyer.

Isolement. Chromatographie sur silice imprégnée de 10% de nitrate d'argent; élution à l'éther de pétrole contenant 2% d'éther éthylique.

Caractérisation. Spectre I.R.: bandes caractéristiques à 1670, 1310, 1280, 1250, 1225, 1190, 1175, 1160, 980, 900 cm^{-1}. Spectre de RMN: 1 doublet à 0,73 ppm (3H) [J=6,5 Hz, $CH_3-CH<$]; 2 doublets à 0,83 ppm (6H) [J: 6 Hz, $(CH_3)_2CH-$]; 1 singulet à 1,5 ppm (3H) [$CH_3-\underset{|}{C}=C<$]; $[\alpha]_D+16°$ ($CHCl_3$); chromatographie sur couche mince: coloration rose par révélation comme ci-dessus.

[9] S. K. Paknikar et S. C. Bhattacharyya, *Perfumery Essent. Oil Record* **52**, 233 (1961).

Acétate de l'Aldéhyde Ursolique

L'aldéhyde est acétylé (Ac_2O-pyridine) en laissant un jour à température ambiante. Après extraction dans les conditions habituelles, on obtient l'acétate qu'on recristallise dans l'éther (90%). F=238–240°, $[\alpha]_D = +73°$(Bz) [Lit. F=244; $[\alpha]_D = +71{,}4°$ (Bz)][10] I.R.: 1725 et 1260 cm^{-1}-(acétoxyle).

Acétate de l'Acide Ursolique

L'acétate de l'aldéhyde ursolique (200 mg) est dissous dans l'éther (20 ml). La solution est traitée avec le réactif de Brown[11] (20 ml) goutte à goutte, à température ambiante et avec agitation. On laisse réagir 2 h après l'addition du réactif et on fait l'extraction dans les conditions habituelles.

On recueille une huile (196 mg). La chromatographie sur colonne de silice permet d'obtenir par élution avec un mélange de 20% d'éther dans l'éther de pétrole, un produit (158 mg) F=212° [Lit. 286–292°[12]] qui, par comparaison des spectres I.R. et de RMN est identique à un échantillon authentique de l'acétate de l'acide ursolique.

L'estérification de l'acétate de l'acide ursolique et de l'échantillon authentique avec le diazométhane dans l'éther conduit à des produits dont les spectres I.R. sont identiques.

[10] J. A. Goodson, *J. Chem. Soc.* 999 (1938).
[11] H. C. Brown et C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2952 (1961).
[12] Cf. p. ex. P. Boiteau, B. Pasich et A. Ratsimamanga, *Les Triterpénoïdes*. Gauthier-Villars, Paris (1964).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude chimio-taxonomique, englobant les genres Doona THW., Dipterocarpus Gaertn.F., Anisoptera Korth, Cotylelobium Pierre, Dryobalanops Gaertn.F. et Upuna Sym., a porté sur des résines riches en sesquiterpènes et en triterpènes. L'étude chimique des deux grands genres Hopea et Shorea, dont les sécrétions sont pauvres en sesquiterpènes, sera axée essentiellement sur les triterpènes.

Nous avons pu constater certaines régularités au niveau de la famille des genres et des espèces. D'autre part, cette étude peut compléter l'identification morphologique d'espèces voisines souvent nettement distinctes par la composition chimique des résines.

L'analyse des sécrétions de ces arbres a été une source de problèmes chimiques intéressants tant sur le plan structural que sur le plan réactionnel. L'isomérisation en milieu acide a permis de réaliser des corrélations entre plusieurs sesquiterpènes naturels : α-gurjunène, γ-gurjunène, gaïol, gaïoxyde. Complétée par l'emploi d'un acide deutérié, cette isomérisation a été déterminante pour les configurations de trois centres asymétriques sur quatre du γ-gurjunène.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION : LES SESQUITERPENOIDES GAÏANIQUES..... 3

CHAPITRE I : LE γ-GURJUNENE. STRUCTURE ET CONFIGURATION
ISOMERISATION DE L'α-GURJUNENE..... 29

- Isolement du γ-gurjunène..... 31
- Caractéristiques physiques..... 33
- Etablissement d'une hypothèse structurale.... 33
- Localisation de la double liaison trisubstituée..... 35
- Isomérisation de l'α-gurjunène en milieu acide..... 36
- Isomérisation de l'α-gurjunène en γ-gurjunène et configuration en C-1, C-7 et C-10 du γ-gurjunène..... 39
- Corrélation antipodienne de l'α- et du γ-gurjunène..... 40
- Isomérisation catalysée par l'iode de l'α-gurjunène en γ-gurjunène..... 41
- Configuration en C-4 du γ-gurjunène..... 41

Partie Expérimentale..... 45

CHAPITRE II : OXYDATION DU GAÏOL PAR LE TETRACETATE DE PLOMB.
STRUCTURE DU GAÏOXYDE..... 64

- Structure du déhydro-1,2 gaïoxyde (oxyde éthylénique)..... 65
- Epoxyde du déhydro-1,2 gaïoxyde..... 66
- Mécanisme de la réaction d'oxydation du gaïol par le tétracétate de plomb..... 67
- Structure du gaïoxyde..... 68

Partie Expérimentale..... 70
- Appendice..... 75

DEUXIEME PARTIE

INTRODUCTION..... 77

- Etude du genre Doona THW,..... 81

CHAPITRE III : ETUDE DU GENRE DIPTEROCARPUS GAERTN.F..... 89

CHAPITRE IV : CONSTITUANTS DES GENRES ANISOPTERA KORTH., COTYLELOBIUM PIERRE, DRYOBALANOPS GAERTN.F. ET UPUNA SYM.....107

- Etude du genre Anisoptera Korth.....110
- Etude du genre Cotylelobium Pierre.....113
- Etude du genre Dryobalanops Gaertn.F.....114
- Etude du genre Upuna Sym.....115

CONCLUSION.....116

CONCLUSION GENERALE.....120

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Les stéroïdes et les terpénoïdes chez les insectes".

Strasbourg, le 18 Mars 1968
Le Président du Jury,

signé :

G. OURISSON

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 2 avril 1968

LE DOYEN
P. le Doyen
l'Assesseur,

signé : J. BRENET